



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

Chem
649
08



3 2044 020 163 432

Anleitung
zur
Elementaranalyse und Bestimmung
des Molekulargewichtes

Für den Gebrauch im Laboratorium

bearbeitet von

Prof. Dr. H. Simonis und Prof. Dr. M. Dennstedt

in Charlottenburg

in Hamburg



Leipzig, Verlag von Georg Thieme.

Chem. 649.08



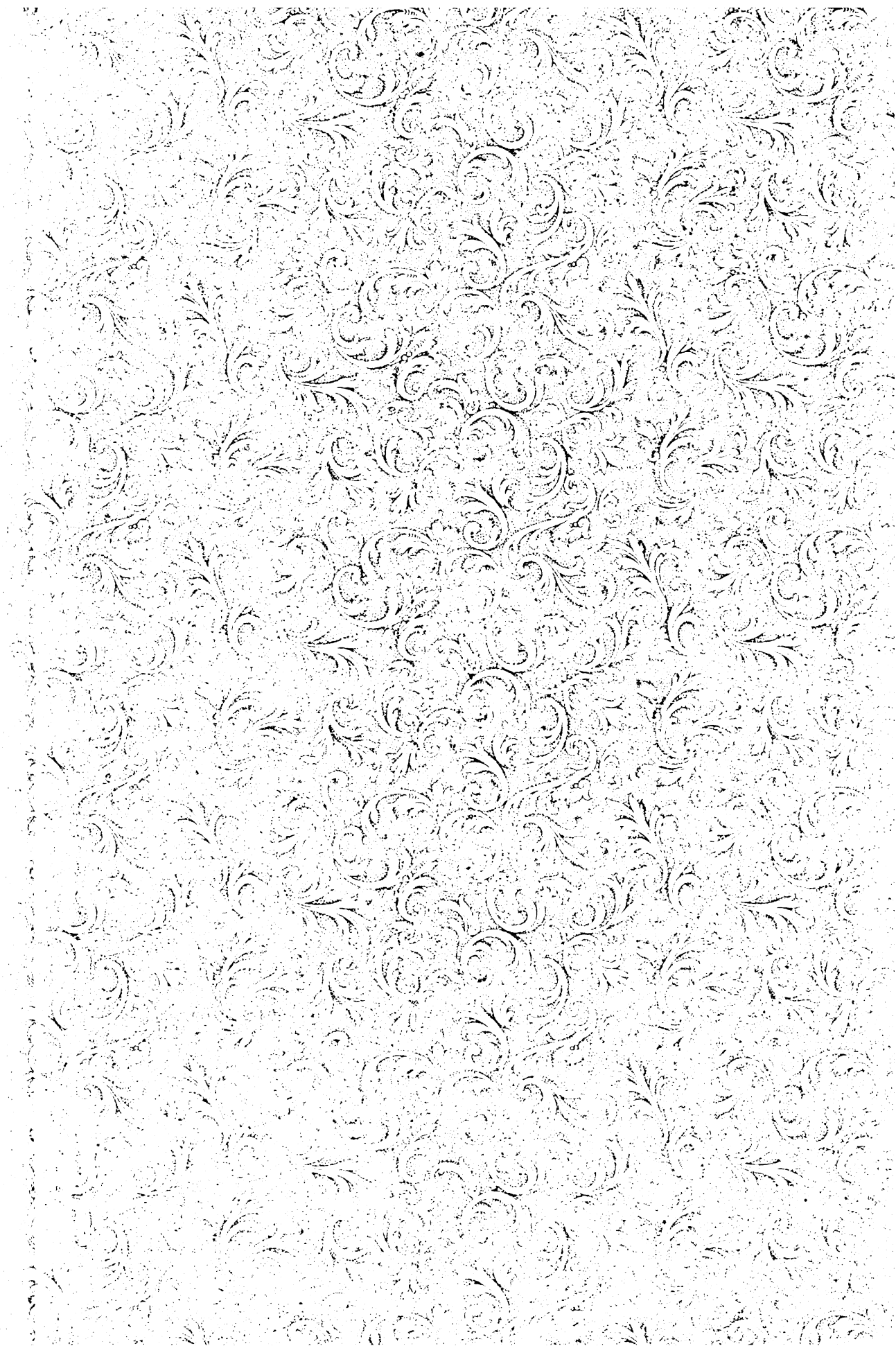
Harvard College Library

FROM THE REQUEST OF

GEORGE HAYWARD, M.D.,

OF BOSTON,

(Class of 1809).



Chem. 649.08



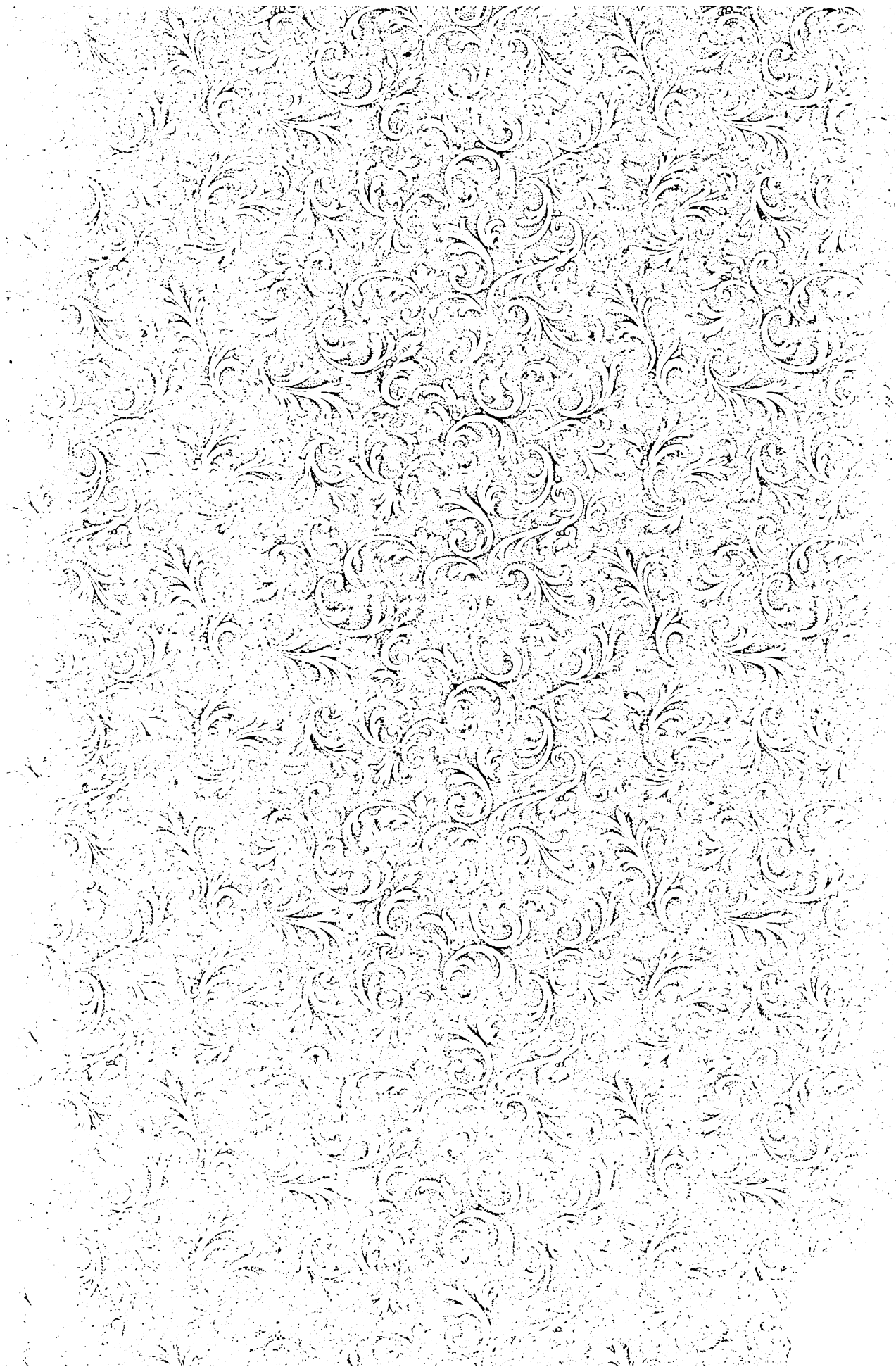
Harvard College Library

FROM THE REQUEST OF

GEORGE HAYWARD, M.D.,

OF BOSTON,

(Class of 1809).



Verzeichnis der Literatur-Quellen mit ihren Abkürzungen.

Die Jahrgänge sind eingeklammert.

Ab- kürzung	Titel
A.	Liebig's Annalen der Chemie.
A. ch.	Annales de chimie et de physique.
Am.	American chemical Journal.
Am. Soc.	Journal of the American chemical Society.
A. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Ar.	Archiv der Pharmacie.
B.	Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft.
B. Ph. P.	Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie.
Bl.	Bulletin de la société chimique de Paris.
Bulet.	Buletinul societatii de sciinte din Bucuresci.
C.	Chemisches Centralblatt.
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des sciences.
Ch. J.	Chemische Industrie.
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung (Cöthen).
Chem. N.	Chemical News.
D.	Dingler's Polytechnisches Journal.
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches.
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift.
Fr.	(Fresenius') Zeitschrift für analytische Chemie.
Frdl.	Friedländer's Fortschritte der Theerfarbenfabrikation (Berlin, Springer).
G.	Gazetta chimica italiana.
Gm.	L. Gmelin's Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Bd. 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—2 (1867—1868).
Grh.	(Gerhardt, Traité de chimie organique. 4 Bde. (1853—1856.)
H.	(Hoppe-Seyler's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
J.	Jahresbericht der Chemie.
J. pr.	Journal für praktische Chemie.
J. Th.	Jahresbericht der Tierchemie.
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen.
M.	Monatshefte für Chemie.
P.	Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie.
P. C. H.	Pharmaceutische Centralhalle.
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society.
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie.
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
R. A. L.	Atti della reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).
Soc.	Journal of the chemical Society of London.
W.	Annalen der Physik (früher Wiedemann, dann Drude).
Z.	Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch.	Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. Ang.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B.	Zeitschrift für Biologie.
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie.
Ж.	Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft.

Anleitung

zur

Elementaranalyse und Bestimmung des Molekulargewichtes.

f. 140

Für den Gebrauch im Laboratorium

bearbeitet von

Prof. Dr. H. Simonis und **Prof. Dr. M. Dennstedt**
in Charlottenburg. in Hamburg.

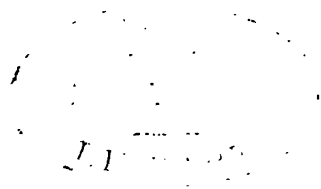
„ Mit 87 Abbildungen. „

(Sonderabzug aus: Die Methoden der organischen Chemie,
herausgegeben von Dr. Th. Weyl.)

Leipzig 1908.

Verlag von Georg Thieme.

Chem 649.08



Hayward fund

Vorbemerkung.

Die vorliegende Anleitung zur Elementaranalyse und zur Bestimmung des Molekulargewichtes trägt den praktischen Bedürfnissen des Laboratoriums Rechnung und enthält daher nur die bewährtesten Methoden ohne Vollständigkeit anzustreben. Im ersten und dritten Abschnitte hat Herr Simonis die im Liebermannschen Laboratorium seit Jahren gemachten Erfahrungen benutzen können. Im zweiten Abschnitte schildert Herr Dennstedt seine ausgezeichnete Methode der vereinfachten Elementaranalyse, der die weiteste Verbreitung zu wünschen ist.

Zahlreiche Firmen haben sich durch freundliche Überlassung von Klisches unseren Dank erworben. Ihre Namen sind am Schlusse des Werkes zusammengestellt.

Die „Anleitung“ bildet eine Sonderausgabe der ersten Lieferung der vom Unterzeichneten herausgegebenen „Methoden der organischen Chemie“.

Charlottenburg, Juli 1908.

Carmerstr. 5.

Dr. Th. Weyl.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Organische Elementaranalyse , bearbeitet von Prof. Dr. H. Simonis, Privatdozent an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin. Mit 51 Abbildungen.....	3
A. Qualitative organische Analyse	3
I. Feststellung der vorhandenen Elemente	4
1. Prüfung auf gebundenen Kohlenstoff, Wasserstoff und Asche (anorganische Bestandteile)	4
2. Prüfung auf Halogen durch Verbrennen am Kupferdraht	5
3. Prüfung auf gebundenen Stickstoff, Schwefel und Halogene	6
a) durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium	6
b) durch Erhitzen mit Natronkalk	7
c) durch Schmelzen mit Soda und Salpeter (gleichzeitig Prüfung auf Phos- phor und Arsen)	8
d) durch Erhitzen im Schießrohr mit rauchender Salpetersäure	8
4. Prüfung auf Metalle, besonders die flüchtigen. a) mit Salpetersäure, b) mit Salzsäure und Kaliumchlorat.....	8
II. Anleitung zum Identitätsnachweis einer (homogenen) organischen Substanz	9
1. Vorproben	9
2. Die Substanz ist fest	10
3. Die Substanz ist flüssig	10
4. Verhalten beim Verbrennen auf dem Platinblech	10
5. Prüfung auf Löslichkeit	10
a) in indifferenten	10
b) in typischen Lösungsmitteln	11
6. Prüfung auf Atomgruppen und den Charakter der Verbindung im Anschluß an die gefundenen Elementarbestandteile	12
7. Vergleich der Substanz mit der vermuteten	12
8. Die Substanz ist gasförmig.....	13
III. Anleitung zur Identifizierung der Bestandteile eines Substanz- gemisches	13
1. Untersuchung des anorganischen Bestandteils	13
2. Untersuchung des organischen Bestandteils und Trennungsmethoden	14
B. Quantitative organische Elementaranalyse	16
I. Vorbereitung der Substanz zur Analyse.....	16
1. Reinigung der Substanz	16
2. Trocknen derselben	17

	Seite
II. Quantitative Bestimmungsmethoden	17
1. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Liebig durch die „Verbrennung“ der Substanz	17
a) Erforderliche Apparate und Materialien	18
b) Vorbereitungen zur Verbrennung	23
c) Die Verbrennung im Bajonettrohr	25
1. Verbrennung von Stoffen, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten	25
2. Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen	27
3. Verbrennung halogenhaltiger Substanzen	27
5. Verbrennung schwefelhaltiger oder alkalihaltiger Substanzen	28
5. Verbrennung von Flüssigkeiten	30
d) Verbrennung im offenen Rohr	31
2. Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege	33
3. Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs	33
a) nach Dumas	34
b) nach Kjeldahl	40
c) nach Will-Varrentrapp	43
d) Weitere Methoden	44
4. Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff	44
5. Methoden der Halogenbestimmung	45
a) nach Carius	45
b) nach Liebig	50
c) Aufschließung durch Salpeter und Soda oder Ätzkali im Tiegel	51
d) Aufschließung durch Natriumsuperoxyd nach Pringsheim	52
e) Gleichzeitige Bestimmung von Chlor und Platin nach Wallach	52
f) Weitere Methoden	53
g) Anwesenheit mehrerer Halogene. Bestimmung des Fluors	54
6. Bestimmung des Schwefels	54
a) Aufschließen auf nassem Wege. 1. Methode von Carius, 2. Messinger, 3. Edinger	54
b) Aufschließen auf trockenem Wege. 1. Methode von Liebig, 2. v. Konneck, 3. v. Asboth	56
c) Aufschließen im Sauerstoffstrome. 1. Methode von Brügelmann, 2. Zulkowsky und Lepéz, 3. Weidel und Schmidt, u. a.	57
7. Bestimmung des Phosphors und Arsens	58
a) nach Carius im Rohr	58
b) nach Marie	58
c) nach Messinger	59
8. Bestimmung von Metallen	59
a) Allgemeines	59
b) Spezielles	60
1. Kalzium, Strontium, Barium	60
2. Blei	60
3. Kalium, Natrium, Ammonium	61
4. Silber	61
5. Quecksilber	62
6. Kupfer	63
7. Edelmetalle	63
9. Bestimmung des Sauerstoffs	64
10. Bestimmung der Asche	64
11. Bestimmung von Kristallflüssigkeiten	65
III. Berechnung der Rohformel einer Verbindung aus den gefundenen Analysenzahlen der Elementarbestandteile	66

	Seite
Vereinfachte Elementaranalyse, bearbeitet von Prof. Dr. M. Dennstedt, Hamburg. Mit 8 Abbildungen	70
Der Verbrennungsapparat	71
1. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff	74
2. Bestimmung von Schwefel	79
3. Bestimmung von Halogen	80
4. Bestimmung des Stickstoffes	80
—	
Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes, bearbeitet von Prof. Dr. H. Simonis, Privatdozent an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin. Mit 28 Abbildungen	82
A. Chemische Methoden	82
1. Säuren	82
2. Basen	83
3. Indifferente Stoffe	84
B. Physikalische Methoden	84
I. Die Substanz ist ein Gas	85
II. Die Substanz ist flüssig oder fest, aber unzersetzt vergasbar	85
Methoden der Dampfdichtebestimmung	85
a) Methode von Dumas	86
b) " " Hofmann	88
c) " " V. Meyer	92
III. Die Substanz ist in einem einfachen Lösungsmittel unverändert löslich	96
1. Bestimmung des Molekulargewichtes durch die Siedepunktserhöhung (Ebulioskopische Methoden)	97
a) Verfahren von Beckmann	97
b) Verfahren von Landsberger	101
c) Verfahren von Riiber	105
d) Verfahren von Erdmann und v. Unruh	106
2. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung (Kryoskopische Methoden)	108
a) Verfahren von Beckmann	108
b) Depressimeter von Eykman	111
—	
Nachweis der Abbildungen und Bezugsquellen	112
Alphabetisches Namen- und Sachregister	113



Organische Elementaranalyse

bearbeitet von

Prof. Dr. H. Simonis,

Privatdozenten an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

(Mit 51 Abbildungen.)

A. Qualitative organische Analyse.

Die qualitative Analyse organischer Stoffe ist von derjenigen anorganischer Substanzen durchaus verschieden. Die Anwendung des bekannten „Ganges der chemischen Analyse“, also das Operieren mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium usw. wäre bei organischen Substanzen zwecklos. Gelingt es doch nicht einmal, in stark chlorhaltigen organischen Verbindungen das Chlor ohne weiteres durch die gewohnte Silberreaktion nachzuweisen.

Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß die meisten organischen Verbindungen (mit Ausnahme der Säuren und Salze) Nichtelektrolyte sind, d. h. daß die Lösungen derselben keine freien Ionen enthalten, wie dies bei den anorganischen Verbindungen der Fall ist.

Da die organischen Verbindungen den anorganischen an Zahl weit überlegen sind, ferner meistens mangels einer charakteristischen Reaktion der einzelnen Glieder der Körperklasse nur durch die quantitative Elementaranalyse die Identifizierung der Substanz mit voller Sicherheit ermöglicht wird, so kann eine Anordnung der organischen Verbindungen nach ihrem Verhalten gegen Gruppenreagentien im Sinne eines systematischen Ganges der Analyse nicht erfolgen.

Während die anorganische Analyse meist nur bezweckt, die Anzahl und die Art der zahlreich möglichen Elemente bzw. Kationen und Anionen festzustellen, ist die Zahl der möglichen Elemente bei organischen Substanzen im allgemeinen eine so beschränkte, daß die Feststellung ihrer An- oder Abwesenheit in kurzer Zeit zu erledigen ist. Dann aber beginnt der hauptsächlichste, bei weitem schwierigere Teil, nämlich die Erforschung, in welcher Form die gefundenen Elemente vorhanden sind, d. h. welche Verbindungen vorliegen.

Durch die zahlreichen Isomeriefälle gleich zusammengesetzter organischer Verbindungen wird die Erkennung derselben oft recht schwierig und sie ist, falls es sich nicht um die Identifizierung ganz einfacher Verbindungen handelt, ohne gleichzeitige quantitative Bestimmungen nicht durchzuführen.

Die qualitative organische Analyse einer homogenen Substanz zerfällt demnach in folgende Kapitel:

- I. Die Feststellung der vorhandenen Elemente,
- II. die Ermittlung der Konstitutionsformel.

Bei Gemischen ist eventuell noch

III. die Trennung derselben in die einzelnen Bestandteile vorzunehmen und diese sind dann nach I und II zu behandeln.

Die Identifizierung einer Verbindung geschieht hauptsächlich:

- a) durch ihre physikalischen Eigenschaften,
- b) durch ihre chemischen Reaktionen.

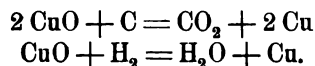
I. Feststellung der vorhandenen Elemente.

Der Nachweis der Elementarbestandteile organischer Stoffe kann meistens erst nach Zerstörung der Verbindung erfolgen.

1. Prüfung auf gebundenen Kohlenstoff, Wasserstoff und Asche (anorganische, nicht flüchtige Bestandteile).

Eine organische Verbindung ist dadurch als solche charakterisiert, daß sie Kohlenstoff in brennbarer Form enthält. Der Nachweis des Kohlenstoffes geschieht am einfachsten durch Erhitzen einer Probe der Substanz auf dem Platinblech oder, falls die Substanz leicht schmelzbar oder flüssig ist, in der Wölbung eines Platintiegeldeckels. Man erhitzt vom Rande aus vorsichtig und beobachtet, ob die Substanz verkohlt oder verbrennt. In letzterem Falle ist das Aussehen, die Farbe und die Natur der Flamme zu beobachten, da dies zur Ermittlung der Art der Verbindung von Wert ist. Aus dem gleichen Grunde ist festzustellen, ob die Substanz etwa verpufft oder gar explodiert. Die entstandene Kohle wird, eventuell unter Zuhilfenahme des Gebläses, vollkommen verbrannt und dadurch auf einen eventuellen Rückstand geprüft (vgl. S. 5). Leicht flüchtige organische Substanzen können im unten zugeschmolzenen Glasrohr verkohlt werden, indem man mit dem Erhitzen des Rohres oberhalb der Substanz beginnt; zuweilen auch durch Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure und Erhitzen derselben. Die zersetzte Substanz verursacht durch Ausscheidung von Kohlenstoff eine braune bis schwarze Färbung.

Läßt sich der Gehalt an Kohlenstoff durch diese Methoden nicht mit Sicherheit feststellen, so hat man ein nie versagendes Mittel zum Nachweis desselben in seiner Überführung in Kohlendioxyd. Dieses Verfahren erlaubt gleichzeitig den Nachweis von vorhandenem Wasserstoff und gründet sich auf die Fähigkeit des Kupferoxyds, beim Erhitzen mit kohlenstoffhaltigen Substanzen seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff und Wasserstoff abzugeben und dadurch Kohlendioxyd zu bilden, während der Wasserstoff zu Wasser oxydiert wird.



Zu dem Zwecke mischt man eine Probe der zu untersuchenden Substanz in einem trockenen Reagensglas mit etwa dem zehnfachen Volumen gepulvertem Kupferoxyd, das man vorher durch Ausglühen von jeder Spur Kohlenstoff befreit hat und verschließt dieses Glas durch einen Korken, der mit einem zweimal gebogenen

Glasrohr versehen ist. Das Rohr mündet in einen Behälter mit klarem Barytwasser. Beim Erhitzen über freier Flamme verursacht das sich bildende Kohlendioxyd nach dem Verdrängen der Luft eine Trübung der Barytlösung, das Wasser setzt sich als Beschlag in den kälteren Teilen des Reagensglases an.

Um bei dem Nachweis von Wasserstoff Fehlerquellen auszuschließen, muß die Substanz vorher bei 100° völlig getrocknet und auch das Kupferoxyd frisch ausgeglüht werden.

Bei der Prüfung auf Asche durch Verbrennen der Substanz auf dem Platinblech kommt es oft vor, daß vorhandenes Alkali als glasige, durchsichtige Masse das Platin überzieht und dadurch übersehen wird. Es ist deswegen empfehlenswert, das Platinblech nach der Veraschung mit einem angefeuchteten roten Lackmuspapier zu bedecken. Jede Spur Alkali wird an der Blaufärbung erkannt.

Bleiben größere Mengen eines unverbrennbaren¹⁾ Rückstandes zurück, so ist dieser nach dem üblichen Gang einer qualitativen anorganischen Analyse zu untersuchen.

Flüchtige Metalle — Arsen, Quecksilber, Cadmium, Zink — hinterlassen oft keinen Rückstand, und wenn solche vermutet werden, muß ihre An- oder Abwesenheit nach der auf S. 8 angegebenen Methode festgestellt werden.



Abbildung 1.
Nachweis von Kohlenstoff
und Wasserstoff.

2. Prüfung auf Halogen durch Verbrennen am Kupferdraht.

Beilstein hat zuerst gezeigt, daß, wenn halogenhaltige Substanzen mit Kupferoxyd erhitzt werden, das Halogen mit dem Kupfer sich zu flüchtigem Halogenkupfer verbindet und die Bunsenflamme grün bis blau färbt. Statt des „Körnchens Kupferoxyd am Platindraht“ tut ein ausgeglühter und dadurch mit Oxyd überschichteter Kupferdraht die gleichen Dienste (Abb. 2).

Er wird zweckmäßig zum Aufschaukeln der Substanz an einem Ende etwas breit geklopft und am andern Ende in einen Korken gesteckt, der die Wärme abhält und auch das Aufbewahren in einem Glasrohr erlaubt.

Man glüht den Draht so lange aus, bis die Bunsenflamme nicht mehr gefärbt wird, schaufelt nach dem Abkühlen einige Körnchen der Substanz auf und erhitzt wiederum bis zum völligen Verbrennen der Substanz. Bei Anwesenheit von Chlor zeigt sich bald eine anhaltende grüne, bei Brom und Jod eine mehr bläuliche Flammenfärbung. Die Probe hat jedoch im allgemeinen nur negativen Wert, d. h. wenn sie versagt, ist Halogen unbedingt abwesend. Eine vorübergehende Grünfärbung tritt dagegen oft auch bei halogenfreien Substanzen auf oder bei solchen, die nur geringe Spuren von Halogen enthalten, z. B. in einer salzsäurehaltigen Atmosphäre gelegen haben. In diesem Falle ist die Substanz nach den folgenden Methoden auf den Gehalt an Halogen weiter zu untersuchen.



Abbildung 2.
Kupferdraht zur
Prüfung auf Ha-
logen.

¹⁾ Ein solcher kann unter Umständen auch schwarz sein und zur Verwechslung mit Kohle Anlaß geben, z. B. bei Anwesenheit von Kupferoxyd.

3. Prüfung auf gebundenen Stickstoff, Schwefel und Halogene.

a) durch Erhitzen mit Kalium oder Natrium. Prüfung auf Stickstoff, Schwefel und Halogen.

Wird eine organische Substanz mit metallischem Kalium verglüht, so bildet sich bei Anwesenheit von

Stickstoff — Cyankalium,
Schwefel — Schwefelkalium,
Halogen — Halogenkalium.

Beim Ablöschen der Schmelze in Wasser können die entstandenen Salze durch typische Reaktionen erkannt, bzw. durch Fällungsmittel niedergeschlagen werden. Der mehr oder minder starke Niederschlag erlaubt hierbei, die vorhandene Menge des Elementes in der Substanz zu schätzen. Die Substanz kann sowohl flüssig wie fest sein, darf aber keine Feuchtigkeit enthalten, da sonst das Kalium unter Feuererscheinung verpufft. Bei explosiblen Verbindungen ist die Methode nicht ungefährlich und auch wenig zuverlässig.

Durch die Anwendung von Natrium an Stelle des Kaliums¹⁾ ist das Ergebnis nicht immer einwandfrei. Der um 33° niedrigere Schmelzpunkt des Kaliums begünstigt die Reaktion bei leicht zersetzlichen Substanzen. Andererseits ist Natrium aber erheblich billiger.

Vorschrift: In ein trockenes Reagensglas bringt man einige Körnchen der trockenen Substanz. Dann schneidet man ein erbsengroßes Stück metallisches Kalium so zurecht, daß es völlig blank und frei von Kruste ist, trocknet es vorsichtig zwischen Filtrierpapier und bringt es zur Substanz im Reagensrohr. Nun erhitzt man über freier Flamme erst vorsichtig, dann kräftig, bis das glühende Reagensglas deformiert ist.

Wegsiedende Flüssigkeiten läßt man immer wieder auf das Kalium zurückfließen. Bei Substanzen, welche schon unterhalb des Schmelzpunktes des Kaliums sich verflüchtigen, bzw. durch Zersetzung ihre elementaren Bestandteile abgeben und aus diesem Grunde zu geringe Mengen der betreffenden Kaliumverbindung liefern, bringt man die Substanz in die Spitze eines einseitig ausgezogenen Glasrohres. Das darüber befindliche Kalium wird zunächst zum Schmelzen gebracht und dann erst die Substanz in der Spitze erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile derselben müssen dann das geschmolzene Kalium durchstreichen²⁾.

Das noch heiße Rohr wird in 12—15 cm kaltem Wasser abgelöscht, am besten in einem Spitzglas³⁾ oder weiten Reagensglas. (Da hierbei meist Spritzen, Feuererscheinung und Rauchentwicklung stattfindet, ist die Operation mit Vorsicht und unter dem Abzug vorzunehmen). Die wässrige Lösung wird dann filtriert und das Filtrat in drei Teile geteilt.

I. Den ersten Teil prüft man auf Stickstoff (bzw. Cyankalium), indem man ihn mit drei bis vier Tropfen einer Ferroferrilösung versetzt⁴⁾. Es darf nur so wenig zugesetzt werden, daß die Flüssigkeit noch alkalisch reagiert, worauf stets zu prüfen ist. Man erhitzt dann die noch alkalische Suspension zum

¹⁾ Castellana (G. 34, 2, 857 [1904]) benutzt Kalium in statu nascendi, indem er ein Gemisch von Kaliumcarbonat und Magnesiumpulver verwendet.

²⁾ Kehler B. 35, 2523 (1902).

³⁾ Abbildung 1 S. 5.

⁴⁾ Lassaigue C. r. 16, 387 (1843).

Sieden, kühlt unter der Wasserleitung völlig ab und übersättigt mit Salzsäure. Sind reichliche Mengen Stickstoff vorhanden, so erhält man eine blaue Lösung, in welcher blaue Flocken von Berlinerblau schwimmen. Spuren von Stickstoff ergeben nur eine schwachgrüne Lösung. Man muß letztere einige Stunden stehen lassen, wodurch sich auch die geringste Spur Berlinerblau als Bodensatz bemerkbar macht. Ist die Lösung dagegen rein gelb, so enthält sie voraussichtlich keinen Stickstoff¹⁾.

II. Den zweiten Teil prüft man auf Schwefel (bzw. Schwefelkalium), indem man a) einen Tropfen auf eine blanken Silbermünze bringt: Schwärzung des Silbers zeigt Schwefel an, b) einen Tropfen in eine frisch bereitete Nitroprussidnatriumlösung gießt: vorübergehende Violettfärbung derselben zeigt Schwefel an, c) den Rest mit Bleiacetatlösung versetzt und mit Essigsäure ansäuert: am schwarzen Niederschlag ist das Vorhandensein und die Menge des Schwefels erkennbar.

Die Anwesenheit von Schwefel erschwert den Nachweis von Stickstoff in Form von Berlinerblau (s. o.) sehr, da der Schwefel zur Bildung von Rhodankali Anlaß gibt. Man könnte letzteres durch die blutrote Färbung mit Ferrilösung nachweisen, zieht jedoch vor — falls die Stickstoffprüfung negativ verlaufen ist — diese zur Sicherheit nochmals mit einem doppelt so großen Stückchen Kalium zu wiederholen. Bei sorgfältigem Innehalten der angegebenen Bedingungen tritt die Berlinerblaureaktion, falls Stickstoff zugegen ist, auch stets ein. Ein Zusatz von Eisenpulver ist durchaus zu vermeiden und führt zu falschen Schlüssen²⁾.

III. Hat man keinen Stickstoff gefunden, so prüft man den dritten Teil auf Halogen, indem man mit Salpetersäure ansäuert, bei Anwesenheit von Schwefel den Schwefelwasserstoff wegkocht und dann mit Silbernitrat versetzt. Ein weißer bis gelber Niederschlag mit den Eigenschaften, welche dem Halogensilber eigentümlich sind, beweist die Anwesenheit von Halogen. Es ist dann zu prüfen, ob Chlor, Brom oder Jod vorliegt. War in der Substanz Stickstoff nachgewiesen worden, so ist die Probe auf Halogen im Rest deshalb nicht angängig, weil man dann beim Ansäuern und Versetzen mit Silbernitrat stets einen weißen, käsigen Niederschlag von Cyansilber erhält. Unter diesen Umständen ist dann mit einer neuen Substanzprobe der folgende Versuch anzustellen:

b) durch Erhitzen mit Natronkalk. Prüfung auf gebundenen Stickstoff und Halogene.

Wird eine organische Substanz mit halogenfreiem Kalk oder Natronkalk geglüht, so bildet sich im allgemeinen bei Anwesenheit von

Stickstoff — Ammoniak, welches entweicht,

Halogen — Halogenkalzium, das nach dem Ablöschen und Ansäuern mittels Silbernitrat nachweisbar ist.

Man mischt die möglichst fein gepulverte Substanz mit etwa 6 Teilen des Kalkes und erhitzt im Reagensglas. Entweichendes Ammoniakgas wird durch den Geruch sowie durch Blaufärbung von feuchtem, rotem Lackmuspapier oder durch die Nebelbildung an einem mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, den man der Gefäßöffnung nähert, erkannt. Die Reaktion ist aber als Prüfung auf Stickstoff deshalb nicht einwandfrei, weil sie

¹⁾ Vgl. S. 9 (Bemerkungen). — Gräbe, B. 17, 1178 (1884).

²⁾ Täuber B. 32, 3150 (1899). Ch. J. 26, 26 (1903).

bei Nitro-, Azo- und Diazoverbindungen versagt. Der geglühte Rückstand wird mit Wasser abgelöscht und durch Zusatz von Salpetersäure gelöst. Nach dem Abfiltrieren der Kohle wird mit Silbernitrat versetzt. Ein entstehender Niederschlag beweist die Anwesenheit von Halogen, und an seiner Stärke ist die Menge des letzteren erkennbar.

c) durch Schmelzen mit Soda und Salpeter¹⁾. Prüfung auf Halogene, Schwefel, Phosphor und Arsen.

Hierbei wird die organische Substanz vollkommen oxydiert. Vorhandenes Halogen geht an das Alkali und läßt sich durch Silbernitrat in der üblichen Weise erkennen. Die verwendeten Materialien müssen vorher auf etwaigen Halogengehalt geprüft werden. Vorhandener Schwefel oxydiert sich zu Schwefelsäure, Phosphor zu Phosphorsäure, Arsen zu Arsensäure u. a. m.

Man schmilzt in einem Porzellantiegel etwas reinen Salpeter und trägt die innige Mischung der zu untersuchenden Substanz mit je 2 Teilen Soda und Salpeter allmählich in die Schmelze ein. Die erkaltete Masse löst man in Wasser und prüft Anteile der Lösung:

1. mit Salzsäure und Chlorbaryum auf Schwefelsäure,
2. mit Salpetersäure und Silbernitrat auf Halogen,
3. mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure und in der Hitze auf Arsensäure.

d) durch Erhitzen im Schießrohr mit rauchender Salpetersäure.

Leicht flüchtige Substanzen und solche, bei denen Schwefel oder Halogen sehr lose gebunden ist, geben nach den bisherigen Methoden nicht immer zuverlässige Resultate. Man benutzt dann ein Verfahren, wie es von Carius zur quantitativen Bestimmung von Schwefel oder Halogen ausgearbeitet worden ist, nämlich die völlige Oxydation der Substanz mittels rauchender Salpetersäure in einem Schießrohr bei 250—300°. Das Verfahren wird bei der quantitativen Bestimmung genauer beschrieben werden (s. S. 45).

4. Prüfung auf Metalle, besonders die flüchtigen, auf Bor, Silizium und andere seltenere Bestandteile.

a) Die nach 3d erhaltene salpetersaure Lösung kann dann auch zur Prüfung auf vorhandene Metalle, besonders auf flüchtige, wie Quecksilber, Zink, Cadmium, Arsen²⁾, dann aber auch zum Nachweis von Bor, Silizium und anderen ungewöhnlichen Elementarbestandteilen in organischen Verbindungen verwendet werden.

Die Metalle sind meistens als Nitrate der höchsten Oxydationsstufe³⁾, die Metalloide als ihre Säuren vorhanden.

Die Anwesenheit des einen oder des anderen dieser Bestandteile ist an der Hand einer Tabelle zur qualitativen anorganischen Analyse unschwer zu ermitteln.

b) Eine andere Methode zum Nachweis anorganischer flüchtiger Stoffe beruht auf dem Aufschließen des Analysenmaterials durch Salzsäure und Kaliumchlorat im Porzellantiegel auf dem Wasserbad. Sie wird mit Vorteil bei organischen Sub-

¹⁾ Nach Pringsheim (B. 37, 2156 [1904]) ist Natriumsuperoxyd vorzuziehen.

²⁾ Über Verfahren zum Nachweis sehr kleiner Mengen Arsen s. umfangreiche Literaturangabe im Meyer-Jacobson Lehrbuch I, 1, S. 88 (1907).

³⁾ Zinn bildet unlösliches SnO_2 , Eisen z. T. unlösliches Fe_2O_3 u. a. m.

stanzen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs angewendet. Die Lösung wird stark eingengt und dann mit Wasser verdünnt. Sie enthält Arsen als Arsensäure, die anderen Metalle als Chloride.

Bemerkungen.

Bei Diazoverbindungen und solchen Stickstoffhaltigen Substanzen, welche diesen schon bei mäßiger Temperatur abgeben, versagen oft die bisher angewandten Methoden zur Prüfung auf Stickstoff. Man wendet in derartigen Fällen dann eine Methode an, wie sie auf Seite 34 für die quantitative Bestimmung des Stickstoffs beschrieben ist.

In der Literatur ist noch eine Anzahl weiterer Methoden zum Nachweis der An- bzw. Abwesenheit von Stickstoff¹⁾, Schwefel²⁾, Halogen³⁾ usw. beschrieben worden; doch dürften sich diese, für spezielle Fälle bestimmten Methoden nicht allgemein verwenden lassen und sollen deshalb hier nicht näher beschrieben werden.

Da eine allgemeine Methode zum Nachweis von gebundenem Sauerstoff noch nicht bekannt ist, kann erst durch die quantitative Analyse die An- oder Abwesenheit desselben ermittelt werden.

II. Anleitung zum Identitätsnachweis einer (homogenen) organischen Substanz.

Nachdem man durch die im I. Kapitel beschriebenen Methoden festgestellt hat, welche Elemente anwesend und welche abwesend sind — wobei man bezüglich des Sauerstoffs noch keine Entscheidung treffen kann, geht man entweder zur quantitativen Bestimmung der vorhandenen Elemente über, oder man sucht — falls es sich um den Identitätsnachweis einfacher Verbindungen handelt — diesen durch folgende Versuche zu erbringen:

1. Man stellt zunächst das Aussehen, den Aggregatzustand, die Farbe, den Geruch und mit größter Vorsicht auch den Geschmack der fraglichen Substanz fest. Dann führt man folgende Vorproben aus:

a) Man prüft die Reaktion des Körpers auf Lackmuspapier nach dem Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, woraus seine eventuelle saure oder basische Natur erkennbar ist.

b) Man erhitzt eine Probe im Reagensglas und beobachtet, ob der Körper sublimiert oder ob sich bei stärkerem Erhitzen saure oder alkalische Zersetzungsprodukte verflüchtigen.

c) Erwärmen des Körpers auf Zusatz von Phosphorsäure oder verdünnter Schwefelsäure in einem Becherglase, über dessen Öffnung angefeuchtetes blaues Lackmuspapier gelegt ist, dient zum Nachweis einer flüchtigen Säure (Ameisensäure, Essigsäure usw.).

d) Erwärmen mit Alkali unter den gleichen Bedingungen läßt (durch rotes Lackmuspapier) das Vorhandensein einer flüchtigen Base erkennen.

e) Eine Probe der Substanz wird mit Fehlingscher Lösung auf ihre Reduzierfähigkeit untersucht.

¹⁾ v. Konek, Z. Ang. 17, 771 (1904).

²⁾ Horbaczewski, H. 6, 331 (1882). Messinger, B. 21, 2915 (1888).

³⁾ Kastle und Beathy, Am. 19, 412 (1897).

f) Eine Lösung der Substanz wird im Polarisationsapparat auf ihr optisches Drehungsvermögen geprüft.

2. Ist die Substanz fest, so untersucht man dann unter dem Mikroskop ob sie amorph oder kristallisiert oder etwa organisiert ist (Cellulose, Stärke). Die Kristallform erkennt man am besten bei durchscheinendem Licht, die Farbe bei auffallendem Licht. Zeigte das Verhalten der Substanz auf dem Platinblech, daß sie beim Erhitzen schmilzt oder sich plötzlich zersetzt, so ist nunmehr der Schmelzpunkt bzw. der Zersetzungspunkt festzustellen¹⁾, der bei einer einheitlichen, reinen Substanz scharf innerhalb eines oder höchstens zweier Temperaturgrade liegen muß. Der Schmelzpunkt ist das gebräuchlichste Mittel zur Identifizierung einer schmelzbaren Substanz, und wenn man eine Anordnung der festen organischen Verbindungen nach ihrem Schmelzpunkt hätte, würde die qualitative organische Analyse sehr vereinfacht werden. Hat man die Zugehörigkeit der Verbindung zu einer bestimmten Körperklasse festgestellt, so gibt es zuweilen in den Lehrbüchern Schmelzpunktstabellen, die man sich dann zunutze machen kann. Unschmelzbar oder wenigstens sehr schwer schmelzbar sind im allgemeinen die Salze und Verbindungen von salzigem Charakter, z. B. Aminosulfosäuren; ferner hochmolekulare Verbindungen wie die Biosen, Polyosen, Polyoxyanthrachinone usw.

3. Ist die Verbindung flüssig, so bestimmt man statt des Schmelzpunktes

- a) den Siedepunkt und
- b) das spezifische Gewicht¹⁾.

Man kann auch versuchen, die Flüssigkeit in einem Kältegemisch zum Erstarren zu bringen, doch ist hierbei die Feststellung eines genauen Schmelzpunktes selten zu erreichen.

4. Verbrannte die Substanz auf dem Platinblech mit leuchtender, stark rußender Flamme, so liegt vermutlich eine aromatische Verbindung vor. Eine Stütze dieser Annahme kann dadurch erbracht werden, daß die Substanz beim Vermischen und Erhitzen mit Kalk brennbare, aromatisch riechende Dämpfe entwickelt.

5. Weiterhin prüft man die Löslichkeit¹⁾ der Verbindung, und zwar unterscheidet man zwei Arten von Lösungsmitteln:

- a) indifferente, welche die Substanz rein physikalisch lösen, d. h. ohne sie chemisch zu verändern,
- b) typische Lösungsmittel, welche unter chemischer Veränderung lösen.

Bei den indifferenten Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Ligroin — hoch- und niedrigsiedendem) versucht man die Löslichkeit zunächst in der Kälte.

Zu dem Zwecke wird die Substanz vorher feinst pulverisiert, in ein Reagensglas gebracht, mit dem kalten Lösungsmittel übergossen und mit einem Glasstab zerrieben. Ob ein Teil gelöst ist, prüft man dadurch, daß man filtriert und das Filtrat auf einem Uhrglas verdampft, wobei das Gelöste als Rückstand hinterbleibt. Tritt in der Kälte keine oder unvollständige Lösung ein, dann erwärmt, bzw. kocht man. Beim Erkalten tritt bei derartig gelösten Verbindungen oft ein Wiederausscheiden in kristallisierter Form ein (Umkristallisieren!). Man beobachtet dann wiederum genau die Kristallform mittels der Lupe, denn es

¹⁾ Vgl. den betr. Abschnitt.

kann der Fall eintreten, daß die Verbindung in veränderter Form auskristallisiert, (z. B. mit Kristallflüssigkeit). Doch dürfte dies bei indifferenten Lösungsmitteln nur eine Ausnahme sein.

Wasser ist übrigens nicht immer indifferent und wirkt, zumal in der Hitze, oft spaltend (Verseifung!). In Wasser unlöslich sind die meisten organischen Verbindungen, solange sie nicht basischen, sauren oder salzartigen Charakter haben. Bei löslichen ist die Reaktion der Lösung auf Lackmus zu prüfen; Basen müssen Stickstoff oder Phosphor enthalten (Ausnahmen: Sulfonium-, Jodonium- und Oxoniumbasen). Das Gleiche gilt von den Salzen einer solchen Base. Salze sind allgemein in Äther unlöslich, während die meisten übrigen organischen Körperklassen sich in genügenden Mengen Äther lösen. Sie sind dann zur weiteren Untersuchung stets in ihre Komponenten zu spalten und diese getrennt zu behandeln. Wie Salze verhalten sich auch die Zucker: sie sind in Wasser löslich, in Äther unlöslich (vgl. Vorproben e und f, S. 9 und 10). Alkoholische Lösungen können oft durch Wasser oder Äther, Benzollösungen durch Ligroin, Acetonlösungen durch Wasser oder Ligroin wieder ausgefällt werden.

Weit wertvoller als die mechanischen Lösungsmittel zur Ermittlung der Natur eines Körpers aber sind die chemischen. Bemerkt man z. B., daß die Substanz zwar nicht in Wasser, wohl aber in verdünnter kalter Soda löslich ist, so liegt vermutlich eine Carbonsäure vor! Die wichtigsten charakteristischen Lösungsmittel sind folgende:

verdünnte Sodalösung,
verdünnte Schwefelsäure,
Natronlauge.

Verdünnte Sodalösung ist ein Reagens auf Säuren. Diese werden in der Kälte unter Salzbildung gelöst. Die chemische Lösung läßt sich daran erkennen, daß die Verbindung mit Äther nicht mehr extrahiert werden kann. Vermutet man das Vorliegen einer einfachen bekannten Carbonsäure, so lassen sich zur Ermittlung derselben die in den anorganisch-analytischen Werken hierüber gemachten Angaben verwerten¹⁾.

Verdünnte Schwefelsäure (d. h. Mineralsäure) ist ein charakteristisches Reagens auf organische Basen. Auch hier tritt wieder Lösung unter Salzbildung ein, und die Base läßt sich mit Äther nicht mehr extrahieren. Mit Natronlauge dagegen wird die Base wieder in Freiheit gesetzt und fällt aus, falls sie unlöslich ist, oder läßt sich andernfalls mit Äther aufnehmen. Sollte die Substanz etwa ein Alkaloid sein (Vorprobe f), sei zur Ermittlung derselben auf die analytischen Werke verwiesen.

Kalte Natronlauge ist ein Reagens auf Phenole²⁾, welche sich in dieser als Phenolate chemisch lösen. Ist die Substanz nur in heißer Natronlauge löslich, so hat vermutlich eine Verseifung stattgefunden, und die Verbindung kann dann einer der verseifbaren Körperklassen — Ester, Säureamide, -chloride, -anhydride, Nitrile, Laktone usw. — angehören. Die Substanz ist dann auf diese

¹⁾ Ausführlicheres über die allgemeinen Eigenschaften und speziellen Reaktionen der Karboxylgruppe ist in dem Abschnitt: Karboxylgruppe gesagt.

²⁾ Phenole werden am einfachsten durch die mit Eisenchlorid auftretende Färbung identifiziert.

Körperklassen hin durch Ausführung von typischen Reaktionen zu untersuchen¹⁾. Auch sind die bei der Verseifung entstehenden Produkte zu ermitteln.

6. Wenn die bisherigen Ermittlungen noch keinen sicheren Schluß auf die Natur der zu untersuchenden Substanz erlaubten, muß man weiterhin zur Prüfung auf die einzelnen Atomgruppen übergehen, d. h. auf solche, welche der Verbindung den Charakter als Alkohol²⁾, Äther, Ester, Aldehyd, Keton usw. aufprägen. Hierzu sei noch im Anschluß an die Ergebnisse der Elementarprüfung folgendes bemerkt: Enthält die Substanz Stickstoff, so kommen folgende Körperklassen in Frage: Nitro- oder Nitrosoverbindungen (diese sind reduzierbar!) Nitrate oder Nitrite — sie sind als Ester verseifbar, als Salze spaltbar — Ammoniakderivate, Verbindungen aus der Diazoreihe, Cyanverbindungen, Pyridinderivate, Eiweißkörper usw. Bei Aminbasen ist zu untersuchen, ob eine primäre, sekundäre, tertiäre oder quarternäre Base vorliegt³⁾.

Enthält die Substanz Schwefel, ist auf Sulfosäuren, Schwefelsäure- oder Schwefligsäure-Ester und Salze (geruchlos), Sulfide, Mercaptane, Thioverbindungen, Senföle (am Geruch erkennbar) zu prüfen. Salze geben in wäßriger Lösung ohne weiteres die Reaktionen der Schwefelsäure, bzw. Schwefligensäure, Ester erst nach dem Verseifen, Thioverbindungen erst nach der völligen Oxydation.

Die Formen, in welchen Halogen in organischen Verbindungen enthalten sein kann, sind äußerst mannigfaltig. Es gibt wohl kaum eine Körperklasse, bei der nicht ein Wasserstoff oder Hydroxyl durch Halogen ersetzt werden könnte.

Es ist zu untersuchen, ob die fragliche Substanz etwa direkt nach Ansäuern mittels Salpetersäure mit Silbernitrat reagiert. In diesem Falle liegt das Halogen als Jon, d. h. also ein halogenwasserstoffsäures Salz vor — oder auch ein Jodalkyl. Wertvolle Dienste leistet hierbei auch das alkoholische Kali als halogenwasserstoffabspaltendes Agens.

Die Anzahl der vorhandenen Halogenatome kann nur durch die quantitative Bestimmung derselben sicher ermittelt werden.

Die Anwesenheit von Metall ist entweder durch Vorliegen einer metallorganischen Verbindung oder eines Körpers mit ersetzbarem Wasserstoffatom bedingt. In letzterem Falle zersetzt man die Substanz mit Mineralsäuren und sucht die metallfreie Verbindung zwecks weiterer Untersuchung z. B. durch Abfiltrieren oder Ausäthern zu isolieren.

7. Glaubt man die Körperklasse gefunden zu haben, welcher die zu analysierende Substanz angehört, so sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften der letzteren mit jedem Gliede der betreffenden Klasse zu vergleichen. Der endgiltige Nachweis der Identität ist dann durch Ausführung aller bekannten Reaktionen der Verbindung zu kontrollieren.

Hat man die Vergleichssubstanz zur Hand und besitzt sie einen Schmelzpunkt, so muß dieser in einem Gemisch der beiden vermutlich identischen Substanzen den gleichen Wert behalten.

¹⁾ S. das Kapitel: Erkennung der Atomgruppen.

²⁾ Bei Alkoholen ist mittels der V. Meyerschen Diagnose zu untersuchen, ob ein primärer, sekundärer oder tertiärer vorliegt.

³⁾ Primäre Basen geben mit Chloroform und Kali erwärmt Isonitrilgeruch.

Sekundäre Basen geben mit Salpetrigsäure Nitrosamine, welche die Liebermannsche Reaktion zeigen.

8. Die Zahl der gasförmigen organischen Verbindungen ist eine beschränkte. Die Anfangsglieder einiger aliphatischer Körperklassen sind gasförmig und durch charakteristische Reaktionen, Geruch, Brennbarkeit und Absorption unschwer erkennbar. Die sogenannten „schweren Kohlenwasserstoffe“ Äthylen usw. lassen sich von den leichten durch ihre Fähigkeit, von konzentrierter Schwefelsäure absorbiert zu werden, unterscheiden. Auch ist das Verhalten gegen Brom zu untersuchen¹⁾. In zweifelhaften Fällen kann nur die quantitative Analyse eine Entscheidung herbeiführen.

III. Anleitung zur Identifizierung der Bestandteile eines Substanzgemisches.

Bevor man zur quantitativen Elementarbestimmung eines Analysenmaterials übergeht, muß man sich überzeugen, ob die Substanz auch vollkommen homogen und analysenrein ist. Quantitative Bestimmungen in Gemischen auszuführen, ist im allgemeinen zwecklos. Man sucht vielmehr durch qualitative Reaktionen die Bestandteile des Gemisches zunächst zu erkennen, um sie dann zur quantitativen Analyse zu trennen und zu reinigen. Diese Ermittlung und Abscheidung der einzelnen Komponenten eines Gemisches ist eine wichtige und häufig erforderliche Aufgabe bei wissenschaftlichen und technischen Arbeiten auf dem organisch-chemischen Gebiete. Die Untersuchungen bereiten oft erhebliche Schwierigkeiten, da ein Vorgehen nach einem „systematischen Gange“ hier ebenso wenig wie bei einer homogenen Substanz möglich ist. Zuweilen ergeben die auf S. 9 angegebenen Vorproben einige Anhaltspunkte für den einzuschlagenden Weg, oder es gelingt auch, in dem Gemisch erkannte und vermutete Bestandteile direkt nachzuweisen.

1. Hat man die Elementarbestandteile ermittelt²⁾ und anorganische Beimengungen nachgewiesen³⁾, so kann man diese in einem Teile nach dem Zerstören der organischen Anteile für sich untersuchen. Sind selbständige anorganische Verbindungen vorhanden, gelingt es oft, aus trocknen Gemischen den organischen Anteil durch absoluten Alkohol und Äther vollkommen zu extrahieren, so daß der anorganische Rückstand beim Erhitzen auf dem Platinblech nicht mehr verkohlt.

Freie Ätzalkalien erteilen der Substanz alkalische Reaktion. Zu ihrem Nachweis digeriert man zunächst mit Wasser, verdampft letzteres und extrahiert den Rückstand mit absolutem Alkohol. Beim Verdunsten des Alkohols bleiben die Alkalihydroxyde zurück.

Freie Mineralsäuren erteilen der Substanz saure Reaktion. Man kann sie oft dadurch nachweisen, daß man die feste oder die bei höchstens 60° eingengte flüssige Substanz mit absolutem Alkohol digeriert. Entwickelt der alkoholische Auszug beim Erhitzen mit Braunstein Chlor, so ist freie Salzsäure vor-

¹⁾ Vgl. H e m p e l, Gasanalytische Methoden. (Braunschweig 1890.) Cl. W i n k l e r, Gasanalyse. (Freiberg 1901.)

²⁾ Kapitel I. (S. 4 ff.).

³⁾ S. 3, 5 und 8.

handen; bilden sich beim Eindampfen mit Kupferspänen braune NO_2 -Dämpfe, so ist Salpetersäure anwesend; wird ein Pröbchen Zucker beim Eindampfen zur Trockne verkohlt, so ist freie Schwefelsäure zugegen.

2. Zur Ermittlung der organischen Bestandteile verfährt man im allgemeinen in der in Kapitel II (S. 9 ff.) beschriebenen Weise unter Berücksichtigung, daß das Auffinden einer Substanz die Anwesenheit weiterer nicht ausschließt, also auch dann noch sämtliche Möglichkeiten in Betracht gezogen werden müssen.

Eine Trennung der Substanzen ist zu ihrer Ermittlung nicht unbedingt und immer erforderlich — zumal wenn es sich um ein Gemisch von zwei oder drei einfachen Körpern handelt — da die charakteristischen Gruppen sich meist gegenseitig nicht beeinflussen und ihre Reaktionen unabhängig voneinander verlaufen können.

Dennoch ist es zur Vereinfachung der Analyse oft zweckmäßig, zunächst einige Versuche zur Trennung der Komponenten mittels einfacher, indifferenten Lösungsmittel — Wasser, Alkohol, Äther — anzustellen.

Ist das zu analysierende Material flüssig, verfährt man wie folgt: Man dampft eine Probe im Uhrglase auf dem Wasserbade ein und beobachtet, ob sie sich völlig verflüchtigt oder einen Rückstand hinterläßt. Im letzteren Falle ist dann mittels Destillation die Möglichkeit einer einfachen Trennung in flüchtige und fixe Anteile, z. B. in Lösungsmittel und gelöste Substanz gegeben.

Ergaben die Vorproben¹⁾ die Anwesenheit freier, flüchtiger Säuren, so neutralisiert man eine zweite Probe mit Soda und dampft wieder ein. Im Rückstand ist das Anion der Säuren zu ermitteln.

Reagierte die Substanz basisch, neutralisiert man vor dem Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure; auch flüchtige Basen bleiben dann als Sulfate zurück.

Bei Lösungen destilliert man das Lösungsmittel ab und ermittelt es durch seinen Siedepunkt, (falls dieser scharf ist, auch durch das spezifische Gewicht) und typische Reaktionen.

Bei der Analyse des gelösten Bestandteiles ist dann nur auf solche Verbindungen Rücksicht zu nehmen, die in dem gefundenen Lösungsmittel löslich sein können.

Besteht der Rückstand offenbar aus mehreren Substanzen, kann eine Trennung letzterer durch ein anderes Lösungsmittel versucht werden.

Die verschiedene Löslichkeit der Komponenten in indifferenten Lösungsmitteln ist ein Hauptmittel zur Trennung fester Gemische. Man unterwirft das Gemisch der erschöpfenden Behandlung mit der geeigneten Flüssigkeit, die man durch Vorversuche ermittelt hat. Hat man hierbei keinen Erfolg, geht man zu den chemischen Lösungsmitteln über.

So können die Säuren den Gemischen durch Extrahieren mit Soda²⁾ Phenole mit Ätzkali, Basen mit verdünnter Schwefelsäure³⁾, Aldehyde mit Bisulfit entzogen werden.

Falls möglich, kann man hierbei die Trennung vom Ungelösten durch Filtration bewerkstelligen oder durch Ausschütteln des zuvor in Äther gelösten Gemisches, bzw. Gemischanteils durch das charakteristische Reagens. Neben

¹⁾ Vorproben a) und c) Seite 9.

²⁾ Säuren werden meist auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten ihrer Salze getrennt.

³⁾ Über die Trennung eines Gemisches von primären, sekundären und tertiären Basen siehe Hinsberg B. 23, 2963 (1890) und 33, 3526 (1900). Duden B. 33, 477 (1900).

der verschiedenen Löslichkeit der Bestandteile eines Gemisches benutzt man oft auch zu ihrer Isolierung die Fähigkeit des einen Bestandteiles, schneller und reichlicher als der andere aus demselben Lösungsmittel auszukristallisieren. Es ist häufig nicht schwierig, ein Lösungsmittel zu finden, welches wesentlich nur den einen Anteil wieder ausscheidet. Wiederholt man die Kristallisation der Fraktionen noch mehrmals, so kann dadurch eine völlige Trennung herbeigeführt werden. (Reinigung einer Substanz durch mehrfaches Umkristallisieren.)

Kristallisieren die Bestandteile gleichzeitig aus, so kann man oft so verfahren, daß man den feineren absiebt oder die größeren Kristalle mit der Pinzette oder Federpöse rein mechanisch von den andern trennt. (Mechanische Trennung.)

In dem Falle, daß ein Körper spezifisch schwerer ist als andere, kann man eine Trennung dadurch ermöglichen, daß man die Kristalle durch lebhaftes Umrühren mit einem Glasstab in der Flüssigkeit aufwirbelt. Die schweren setzen sich hierbei zunächst zu Boden und man kann die Flüssigkeit samt den noch darin schwimmenden leichten schnell abgießen.

Ist weiterhin in einem Substanzgemisch ein Bestandteil sublimierbar, kann man sich dies zunutze machen und ihn bei möglichst niedriger Temperatur heraussublimieren.

Auch die Destillation im Wasserdampfstrom ist zuweilen ein geeignetes Trennungsmittel und dient gleichzeitig zur Rektifizierung des flüchtigen Bestandteiles.

Flüssigkeiten von verschiedenem spezifischen Gewicht, welche sich nicht mischen, können einfach im Scheidetrichter getrennt werden.

Die weitaus beste und meist angewandte Methode zur Trennung von flüssigen oder leicht schmelzenden Gemischen aber ist die fraktionierte Destillation¹⁾. Sie muß, falls erforderlich, im Vakuum ausgeführt werden. Man destilliert aus einem Fraktionierkolben und fängt einzelne Fraktionen innerhalb gewisser konstanter Grade auf. Diese werden nochmals durchfraktioniert und später die Anteile gleichen Siedepunktes vereinigt. Auf diese Weise lassen sich Flüssigkeiten von einigermaßen differierendem Siedepunkte vollkommen trennen.

Die Trennung von gasförmigen Gemischen ist Aufgabe der Gasanalyse und wird am zweckmäßigsten an der Hand eines Spezialbuches²⁾ ausgeführt.

Um zu erkennen, ob in einem Gemisch auch alle Bestandteile gefunden wurden, versucht man, in einer Portion die Trennung der Ermittelten möglichst quantitativ durchzuführen. Man geht von einer genau gewogenen Substanzmenge aus und wägt die getrennten Bestandteile ebenfalls genau. Die Summe der letzteren muß dann gleich dem Gewicht des Ausgangsmaterials sein, falls nicht weitere Substanzen in erheblichen Mengen bei der Analyse entgangen waren.

Es ist deswegen stets darauf Rücksicht zu nehmen, daß man nicht das ganze Material zur Analyse verbraucht, sondern zum Schluß eine hinreichende Menge „ursprünglicher Substanz“ zur Verfügung hat.

¹⁾ Vgl. den betr. Abschnitt.

²⁾ S. 13 Anm. 1.

B. Quantitative organische Elementaranalyse.

I. Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

1. Zur Erzielung zuverlässiger und brauchbarer Analysenzahlen ist die vollkommene Reinheit der zu analysierenden Substanz unbedingt erforderlich. Die letztere muß nicht nur frei von mechanischen Verunreinigungen sein, wie: Staub, Filterfasern, Tonpartikelchen usw., sondern auch absolut chemisch rein sein.

Die Kriterien für die chemische Reinheit der Substanz sind:

Die Abwesenheit auch von Spuren fremder Elementarbestandteile, von Spuren Asche, dann die Gewichtskonstanz und ferner bei festen Körpern der scharfe Schmelzpunkt und die einheitliche Zusammensetzung bei der Prüfung unter dem Mikroskop, bei flüssigen Körpern der scharfe Siedepunkt.

Diese Kriterien sind bei jeder Analysesubstanz festzustellen, da ihre Unterlassung nicht nur zu unzuverlässigen, beziehungsweise falschen Ergebnissen führt, sondern auch zu Trugschlüssen und zeitraubenden Untersuchungen Anlaß geben kann.

Mechanische Verunreinigungen lassen sich beim Lösen der Substanz in einem ihrer Lösungsmittel erkennen.

Flüssige Substanzen von hohem Siedepunkte können nach dem Fraktionieren in eine saubere, trockne Vorlage ohne weiteres als analysenrein angesehen werden.

Feste Substanzen werden zur Analyse nochmals umkristallisiert. Etwa 1 g wird in einem Lösungsmittel in der Wärme gelöst, filtriert und aus der klaren Lösung durch Abkühlen auskristallisieren gelassen. Die Kristalle werden auf einem glatten, faserfreien Filter gesammelt und ausgewaschen.

Das Filter wird mit der Substanz aus dem Trichter herausgenommen und auf Fließpapierunterlagen getrocknet. Letztere werden so lange erneuert, als sie noch Mutterlauge aufnehmen. Hierbei kann das Filter durch einen Trichter von etwas kleinerem Kreisumfang auf die Unterlage aufgedrückt und auch die Substanz mit einem Platinspatel ausgebreitet werden. Dann wird das Ganze mit einem größeren Trichter bedeckt und derart auf den Tisch hingestellt, daß der Trichter etwas am Tischrande übersteht (Abb. 3). Dadurch entsteht ein andauernder, wenn auch schwacher Luftzug durch den Trichterhals hindurch. Nach einigen Stunden (über Nacht) ist die Substanz lufttrocken¹⁾ und kann von

¹⁾ Das Trocknen der Analysesubstanz auf Ton bietet für die Reinheit derselben keine Gewähr mehr.

dem trocknen Filter auf ein Uhrglas geschüttet werden. Ein Abkratzen der am Papier haftenden Substanz ist zu vermeiden.

2. Die Substanz wird nun in der Wärme etwa 20° unterhalb ihres Schmelzpunktes — jedoch im allgemeinen nicht über 120° — im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Verträgt sie aber infolge Sublimierens oder Zersetzung das Trocknen in der Wärme nicht (Versuch!), so wird sie im Vakuumexsikkator — bei lichtempfindlichen in einem solchen aus braunem Glase ¹⁾ — bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Lassar-Cohn ²⁾ trocknet die Substanz im Vakuum in der Wärme, indem er die zur Analyse erforderliche Menge in ein gewogenes Schiffchen einwägt. Dieses kommt in ein Glasrohr, welches in einen mit zwei seitlichen Öffnungen versehenen Trockenschrank gesteckt und auf die erforderliche Temperatur erwärmt werden kann. Es steht mit der Luftpumpe in Verbindung. Die angesaugte Luft wird durch Passieren einer Waschflasche mit Schwefelsäure getrocknet. Ein Quetschhahn ermöglicht das Herstellen eines Vakuums und dadurch intensiveres Trocknen. Ergeben zwei Wägungen innerhalb einer Viertelstunde keine Gewichtsdivergenz, so ist die Substanz zur Analyse vorbereitet.

3. Enthält eine Substanz außer Kohlen- und Wasserstoff auch noch Stickstoff, Chlor, Schwefel oder andere Elemente, so ist es zweckmäßig, eine so große Menge derselben zur Analyse vorzubereiten, daß alle Bestimmungen möglichst in demselben Material ausgeführt werden können.

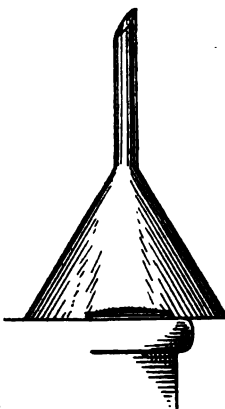


Abbildung 8.
Trocknen der Analysesubstanz an der Luft.

II. Quantitative Bestimmungsmethoden.

1. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nach Liebig durch die „Verbrennung“ der Substanz.

Das Wesen einer „Verbrennung“ besteht darin, daß eine bestimmte Menge der Substanz mit Hilfe von Sauerstoffüberträgern vollkommen oxydiert wird und in den Verbrennungsprodukten das Kohlendioxyd (zur Bestimmung des Kohlenstoffs) und das Wasser (zur Bestimmung des Wasserstoffs) absorbiert und zur Wägung gebracht werden.

Als Sauerstoffüberträger wird im allgemeinen Kupferoxyd, seltener Bleichromat, verwendet.

Die Methode erheischt nämlich gewisse Modifikationen³⁾, falls die Verbindung außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente enthält. Die Anwesenheit solcher muß daher vor der Verbrennung festgestellt werden. (Qualitative Analyse S. 4—9.) Gleichzeitig beobachtet man dabei, ob die Substanz beim Erhitzen auf dem Platinblech leicht oder schwer verbrennt, ob sie verpufft, ferner ob sie schwer verbrennbare Kohle hinterläßt. Diese Beobachtungen sind bei dem späteren Gange der Verbrennung zu berücksichtigen.

¹⁾ Liebermann, B. 21, 2529 (1888).

²⁾ Arbeitsmethoden IV. Auflage S. 273. Zeichnung des Apparates s. S. 66.

³⁾ Siehe S. 27 ff.

a) Erforderliche Apparate und Materialien.

1. Die Verbrennung geschieht entweder in einem beiderseits offenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase oder in einem sog. Bajonettrohre. Wenn man nicht häufiger in die Lage versetzt wird, Verbrennungen ausführen zu müssen, ist die Verwendung eines Bajonettrohres vorzuziehen¹⁾.

Zur Herstellung eines Bajonettrohres wird das Verbrennungsrohr in der Gebläseflamme zunächst zu einer starken Spitze von 10–12 cm Länge ausgezogen (Abb. 4).



Abbildung 4. Ausziehen der Spitze.

dann dicht hinter der Spitze gegläht (X) und unter paralleler Verschiebung um 5 cm wieder ausgezogen (Abb. 5).



Abbildung 5. Bajonettrohr.

Die Länge des Rohres einschließlich des Bajonettes soll gleich derjenigen des VerbrennungsOfens sein (80 cm). Das offene Ende wird rund abgeschmolzen, während die Spitze zu einer Kapillare von 3–4 cm ausgezogen wird. Diese wird zunächst noch nicht zugeschmolzen.

Zur Verbrennung sind ferner erforderlich:

2. Etwa 400 g granuliertes Kupferoxyd²⁾ (in Drahtform käuflich) das in einem Kolben mit verengtem Halse aufbewahrt wird. Die Verengung soll eine geringere lichte Weite haben, als der Durchmesser des Bajonettrohres beträgt, so daß dieses nicht hindurch zu schieben ist. (Abb. 6).

Falls das Kupferoxyd noch nicht zu einer Analyse benutzt war, wird es in einem (gebrauchten) Bajonettrohr auf dem VerbrennungsOfen



Abbildung 6.
Kolben für Kupferoxyd mit verengtem Halse.



Abbildung 7.
Gerades Chlorkalziumrohr.

zum Glühen erhitzt und im Sauerstoffstrom etwa eine halbe Stunde ausgeglüht. Dieses Ausglühen im Sauerstoffstrom hat den Zweck, die organischen Verunreinigungen des käuflichen Kupferoxyds (Papierteilchen usw.) zu entfernen und ist bei späteren Verbrennungen nicht mehr erforderlich. Desgleichen halte man sich eine kleinere Menge feinpulverigen Kupferoxyds, das auf die gleiche Weise vorbereitet und ebenso aufbewahrt wird, zur Hand.



Abbildung 8.
Kolben mit Chlorkalziumrohr.

3. Zwei gerade Chlorkalziumrohre, von denen das eine in einem Gummistopfen von der lichten Weite des Verbrennungsrohres steckt (Abb. 7), das andere in einem Gummistopfen, der auf obiges Kölbchen paßt (Abb. 8). Die Rohre

¹⁾ In dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin, in welchem Verfasser assistiert, werden fast ausschließlich Bajonettrohre verwendet.

Die im folgenden beschriebenen Apparate und Arbeitsweisen sind die in diesem Laboratorium gebräuchlichen.

²⁾ Lippmann und Fleissner [M. 7, 12 (1886)] empfehlen, an Stelle des Kupferoxyds den energischer wirkenden Kupferoxydasbest zu verwenden.

sind mit gekörnten Chlorkalzium gefüllt und an den beiden Enden mit Wattepfropfen lose verschlossen, um das Herausfallen von Chlorkalziumteilchen zu verhüten.

4. Ein gebogenes Chlorkalziumrohr von untenstehender Form. (Abb. 9.) Die Füllung desselben geschieht, wie folgt: Man bringt zunächst einen Wattepfropfen in dasselbe, saugt an dem Kugelende mit der Vakuumpumpe an und verschließt das andere Ende kurze Zeit mit dem Daumen. Durch plötzliches Loslassen des Fingers schießt der Wattepfropfen in die kugelförmige Erweiterung des Rohres und bleibt zum Teil in dem Ansatzröhrchen stecken. Dadurch wird das Herausfallen des Pfropfs verhindert. Nunmehr füllt man das Rohr mit ausgesiebt, granuliertem Chlorkalzium an, das durch Erwärmen in einem Luftbade auf etwa 150° wasserfrei gemacht worden war. Man hüte sich, das Chlorkalzium mit freier Flamme stark zu erhitzen, da es dadurch unbrauchbar wird. Auch ist es oft gut, das Chlorkalzium vor dem Trocknen einen Tag in einer Chlorwasserstoffatmosphäre stehen zu lassen. Das Chlorkalzium wird im Rohr gut zusammengeklopft, damit es das Rohr vollkommen ausfüllt, und dann wieder mit einem Wattebausch bedeckt. Man verschließt das Rohr mit einem einfach durchbohrten Korkstopfen, in dessen Bohrung ein kurzes, enges, rechtwinklig gebogenes Glasrohr sich befindet und überzieht den Stopfen mit einer dichtschießenden glatten Siegellackschicht. Die Enden des Glasröhrchens werden rund geschmolzen.

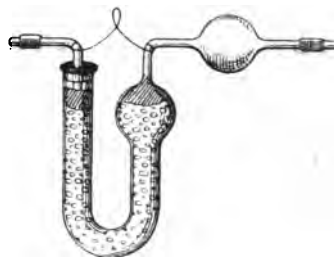


Abbildung 9.
Gebogenes Chlorkalziumrohr.

Nach dieser Vorbereitung leitet man durch das Rohr einige Stunden trockenes Kohlendioxyd hindurch, um den Rohrinhalt gegen dieses Gas indifferent zu machen, verdrängt das Kohlendioxyd durch einen trockenen Luftstrom und wägt das Rohr (auf der analytischen Wage). Man wiederholt dann das Einleiten von trockenem Kohlendioxyd und Luft noch so oft, bis das Rohr keine erhebliche Gewichtszunahme mehr zeigt. Damit man das Rohr beim Wägen aufhängen kann, versieht man es mit einem Aluminiumdraht, der ein Ohr besitzt.

Die Rohrenden werden beim Aufbewahren mit zwei Gummikappen versehen. Das sind 3—4 cm lange Kautschukschläuche, welche auf einer Seite durch einen kurzen Glasstab verschlossen sind. Während des Wägens werden diese Verschußstücke abgenommen.

Es ist zweckmäßig, noch ein oder mehrere solcher Chlorkalziumrohre zur Reserve in Bereitschaft zu halten, da dieselben, besonders in der Hand des Ungeübten, sehr zerbrechlich sind.

Neben dieser Form hat sich dann auch eine zweite, nebenstehende bewährt. Die beiderseits offenen Rohrenden erleichtern das Einfüllen des Chlorkalziums. Man bedeckt letzteres mit Glaswolle und schmilzt die Rohrenden im Gebläse zu. Der Vorteil besteht in der zuverlässigeren Dichtigkeit, doch hat diese Form den Nachteil, daß der Rohrinhalt nicht mehr als einmal erneuert werden kann (Abb. 10).

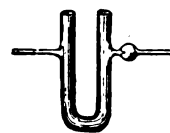


Abbildung 10.
Gebogenes Chlorkalziumrohr ohne Korken.

Falls übrigens nicht durch fehlerhaftes Operieren fremde Substanzen in das Rohr hineinkommen, kann es so oft benutzt werden, bis das Chlorkalzium zu zerfließen beginnt.

Neben diesen Apparaten, welche zur Absorption des Wasserdampfes

dienen, ist in den verschiedenen Laboratorien noch eine große Anzahl anders gebauter im Gebrauch, deren Beschreibung aber zu weit führen würde¹⁾.

5. Ein Kaliapparat zur Absorption des bei der Verbrennung gebildeten Kohlendioxydes

Von den zahlreichen Formen²⁾, welche man diesem Apparate im Laufe der Zeit gegeben hat, sei hier diejenige von Geißler (mit der überaus praktischen Modifikation von Wetzels) angeführt (Abb. 11). Dieser handliche und bequeme Apparat ist von den vorgeschlagenen nach den praktischen Erfahrungen des Verfassers der zweckmäßigste und erlaubt auch bei einem schnelleren Gang der Gasentwicklung die vollkommene Absorption des Kohlendioxydes. Die Verbesserung von Wetzels besteht darin, daß in

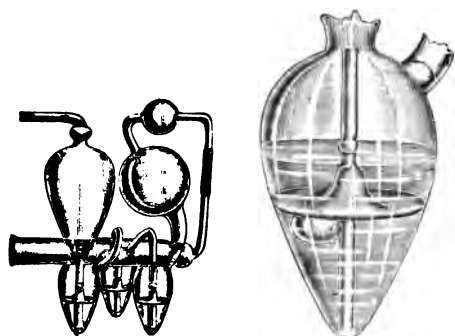


Abbildung 11. Kaliapparat nach Geißler-Wetzel.

den drei Absorptionsgefäßen drei bewegliche Trichter angebracht wurden, welche die Gasblasen zwingen, sich länger in der Kalilauge aufzuhalten.

Das Beschicken des Apparates geschieht dadurch, daß man das sogenannte Kaliröhrchen abnimmt und durch einen Gummischlauch ersetzt (Abb. 12). Man taucht nun die andere Öffnung in Kalilauge von 30 % KOHgehalt und saugt am Schlauche soviel ein, daß von den Absorptionskugeln zwei ganz und die dritte halb gefüllt sind. Das eingetauchte Ende wird dann abgewischt und auch innen durch zusammengerolltes Fließpapier getrocknet.

Das Kaliröhrchen dient zum Zurückhalten der durch die Gasblasen fortgeführten Wasserdämpfe. Es wird mit etwa linsengroßen Stückchen Ätzkali gefüllt. Etwas Glaswolle verhindert das Herausfallen an beiden Enden. Verschllossen wird es durch einen Korkstopfen, in dessen Bohrung ein rund-



Abbildung 12. Kaliröhrchen.



Abbildung 13. Kaliapparat nach Claßen.



Abbildung 14. Kaliapparat nach Gomberg.

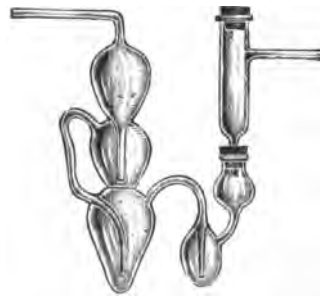


Abbildung 15. Kaliapparat nach Strohmeyer.

¹⁾ Neuere Apparate: Hill C. (1906) I. 1518. Carrasco C. (1907) I 1455.

²⁾ Beispiele für Kaliapparate: Abbildungen 13—15.

Neuere Kaliapparate: Rupp Fr. 45, 558 (1906) Villiers C. (1906) II 654. Carrasco C. (1907) I 1454. Dettloff C. (1907) II 93. Malherbe C. (1907) II 1653.

geschmolzenes Glasröhrchen steckt. Der Korkstopfen wird am Rande des Röhrchens abgeschnitten und mit einer glatten, dünnen Schicht Siegellack versehen. (Abb. 12).

Die Befestigung des Röhrchens an dem Apparat geschieht durch ein Stückchen dichten Gummischlauch derart, daß Glas an Glas sitzt.

Beim Aufbewahren wird der Apparat durch zwei Gummikappen, ähnlich den bei dem Chlorkalziumrohr beschriebenen, verschlossen. Beim Wägen werden dieselben abge-



Abbildung 16. Natronkalkrohre.

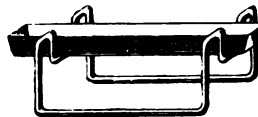


Abbildung 17.
Glasstativ mit Platinschiffchen.



Abbildung 18.
Wägeröhrchen für das Platinschiffchen.

nommen, der Apparat auf die Wagschale gestellt und stets mit dem Kaliröhrchen gewogen. Nur beim Umfüllen wird letzteres abgenommen. Die Kalilauge kann zwei- bis dreimal benutzt werden, je nach dem Kohlenstoffgehalte der verbrannten Substanzen. Das Röhrchen bleibt einige Monate brauchbar.

An Stelle des Kaliapparates werden häufig auch Natronkalkrohre¹⁾ zur Absorption des Kohlendioxyds verwendet. Die Natronkalkrohre sind mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehen, die das Umfüllen des Inhalts erleichtern (Abb. 16).

Vorstehende Anordnung ist von Schaposchnikoff²⁾. Das mittlere Rohr B wird nach jeder Verbrennung mit neuem Natronkalk beschickt. Um den Gang der Analyse beobachten zu können, ist an dem Chlorkalziumrohr ein Blasenähler angebracht. Die Füllung der Rohre ergibt sich aus der Zeichnung.

Weiterhin sind zur Verbrennung noch folgende Utensilien erforderlich:

6. Einige neue Gummipfropfen mit enger Bohrung von der lichten Weite des Verbrennungsrohres. Dieselben werden mit verdünnter Natronlauge ausgekocht und dann mehrmals mit siedendem Wasser ausgelaugt. Man trocknet sie bei mäßiger Wärme (höchstens 100°) bzw. im Exsikkator über Chlorkalzium³⁾.

7. Ein dickwandiger, nahtloser Schlauch von 30—50 cm Länge, von dem einige Stückchen (von 3—4 cm) zum Verbinden der Apparate abgeschnitten werden. Er wird ebenfalls im Chlorkalziumexsikkator aufbewahrt oder nach dem Trocknen in einer luftdicht schließenden Standflasche.

8. Ein Platinschiffchen; dasselbe wird mit Salzsäure im Reagensglas ausgekocht, gründlich mit Wasser gewaschen und dann ausgeglüht. Blindgewordene Stellen kann man mit Seesand blank scheuern.

Um das Umfallen des Schiffchens im Exsikkator zu verhindern, setzt man es auf ein kleines Glasstativ aus mehrfach gebogenem Glasstab (Abb. 17), oder — weniger empfehlenswert — auf einen mit Stanniol überzogenen Kork, der mit einer kahnförmigen Vertiefung versehen ist.

¹⁾ Bredt u. Posth A. 285, 385 (1895).

²⁾ Ch. Z. 26, 607 (1902).

³⁾ Nach Ditmar sind Gummistopfen für Verbrennungen überhaupt ungeeignet. Er empfiehlt deshalb solche aus Parakautschuk. C. (1906) I 1287; I. Marek dagegen empfiehlt, einen Quecksilberschluß am Verbrennungsrohre anzubringen. J. pr. [2] 76, 180 (1907).

Auch eignen sich Wägeröhrchen mit zwei Füßchen zum Aufbewahren des Schiffchens bis zur Verbrennung, zumal für hygroskopische Substanzen (Abb. 18).

Statt des Platinschiffchens kann auch ein Porzellanschiffchen verwendet werden.

Der gebräuchlichste **Verbrennungssofen** ist der von Erlenmeyer angegebene, und zwar ist eine Länge desselben von 80—85 cm die zweckmäßigste (Abb. 19).

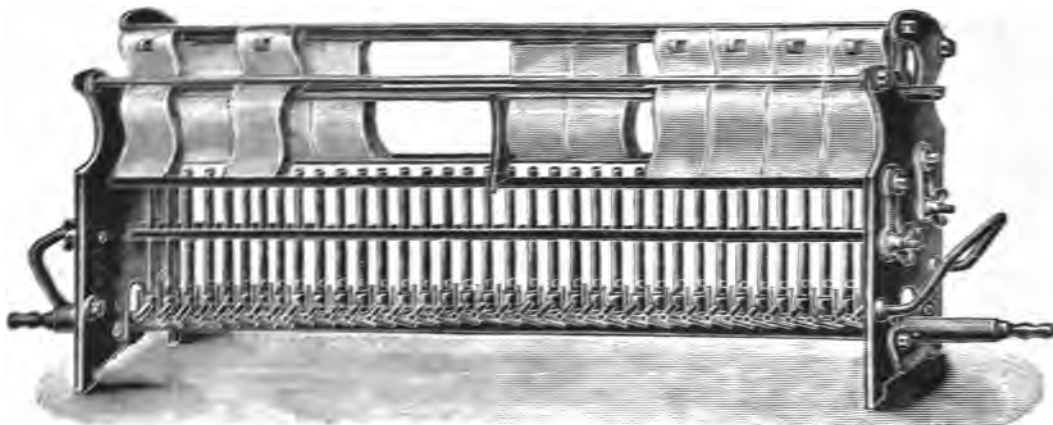


Abbildung 19. Verbrennungssofen.

Durch die von Volhard¹⁾ angegebene zweckmäßigere Gestaltung der Kacheln läßt sich unter Verminderung des Gasverbrauchs die Heizwirkung des Ofens erhöhen.

Neuerdings kommt auch ein von Heraeus²⁾ konstruierter elektrischer Verbrennungssofen immer mehr in Gebrauch. Bei diesem dient ein mit dünner Platinfolie umwickeltes, durch den elektrischen Strom erhitztes Porzellanrohr als Wärmequelle (Abb. 20).

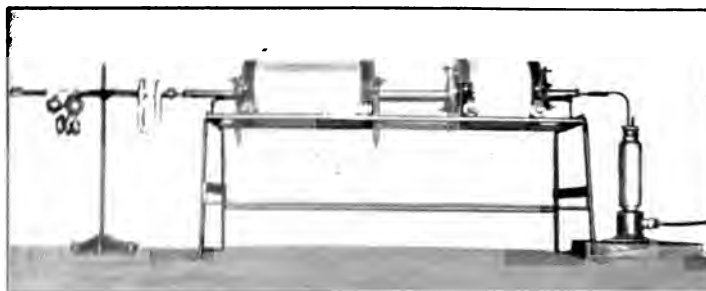


Abbildung 20. Elektrischer Verbrennungssofen.

Wenn auch nicht zu bestreiten ist, daß diese Öfen den Gasöfen insofern überlegen sind³⁾, als sie nicht die belästigende Hitze ausstrahlen, empfindet

¹⁾ A. 284. 241 (1894).

²⁾ C. (1905). I. 1289.

³⁾ v. Konek Ch. Z. 28, 1126 (1904). C. (1906) II 626. Seibert Ch. Z. 30, 965 (1906). Loebe C. 1907 II 770.

Verfasser doch den Mangel an einer feineren Regulierung des Erwärms, wie es die einzelnen Brenner erlauben, als Nachteil¹⁾.

Der zur Verbrennung nötige Sauerstoff muß durch vorgeschaltete, mit Kalilauge, Schwefelsäure, Chlorkalzium und Natronkalk beschickte Apparate gut getrocknet und von Kohlendioxyd befreit werden. (Abb. 21). Er kann entweder direkt aus der Bombe entnommen werden oder aus einem Gasometer. Für den Ungeübteren ist letzteres vorzuziehen.

Nachteilig ist oft ein geringer Gehalt des (käuflichen) Sauerstoffs an Wasserstoff, da die Zahlen des letzteren dann stets zu hoch ausfallen. Auch finden sich oft Spuren von Kohlenwasserstoffen im Sauerstoff. Bei Ansprüchen auf sehr genaue Analysenzahlen ist es dann zur Vermeidung von Fehlerquellen notwendig, den Sauerstoff durch Leiten über glühendes Kupferoxyd zu reinigen. Das Gleiche gilt von der zur Verbrennung nötigen Luft. Zu diesem Zweck kann man zwischen den Gasometern und Trockenapparaten ein Stück Verbrennungsrohr von etwa 25 cm Länge einschalten, das mit Kupferoxyd beschickt und an beiden Enden zwecks Anbringen der Gummischläuche verjüngt ist. Während des Durchleitens von Sauerstoff oder Luft wird das Rohr in der Mitte erhitzt (Abb. 22).

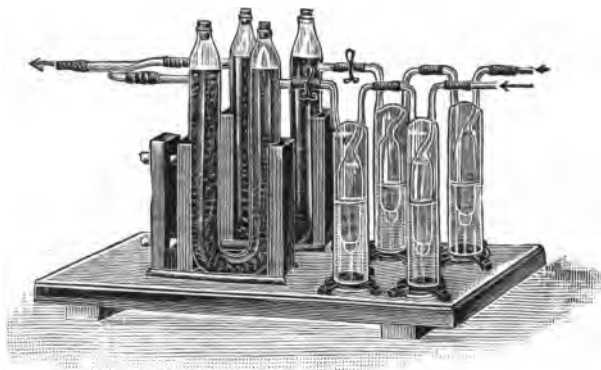


Abbildung 21.
Trockenapparate für Sauerstoff und Luft.

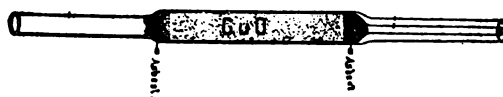


Abbildung 22.
Rohr mit Kupferoxyd zum Reinigen des Sauerstoffs.

b) Vorbereitungen für die Verbrennung.

Kurz vor der Ausführung der eigentlichen Verbrennung²⁾ sind folgende Vorbereitungen zu treffen:

1. Das Kupferoxyd wird in einem eisernen Tiegel eine halbe Stunde lang ausgeglüht und dadurch von angezogener Feuchtigkeit befreit³⁾. Das noch warme Oxyd wird dann in den Kolben zurückgegeben und in diesem erkalten gelassen, wobei das aufgesetzte Chlorkalziumrohr das Anziehen von Wasser verhindert.

2. Das Verbrennungsrohr wird an der Kapillare zugeschmolzen und nacheinander mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther ausgespült. Dann wird die Spitze der Kapillare wieder abgeschnitten und das Rohr mit der freien Flamme erhitzt. Gleichzeitig wird das Bajonett mit der Saugpumpe verbunden und der heiße Rohrinhalt ausgesaugt. Schließlich schließt man die Kapillare durch Ausziehen derselben in der Stichflamme wieder zu und verschließt das obere Ende des Rohres mit dem zugehörigen Chlorkalziumrohr.

¹⁾ Über eine andere elektrische Methode zur Verbrennung organischer Substanzen vgl. Morse u. Taylor Am. 33, 591 (1905) C. (1905) II 508. Morse u. Gray C. (1906) II 159. O. Carrasco C. (1906) I 699 u. Plancher, C. (1907) I 299. Lenz. Fr. 46 557 (1907).

²⁾ Nicht etwa am Tage vorher!

³⁾ Kupferoxyd ist hygroskopisch.

3. Die beiden Analysenapparate — Chlorkalziumrohr und Kaliapparat¹⁾ — werden gewogen und ferner etwa 0,2 g Substanz (auf Dezimilligramm genau) in das tarierte Platinschiffchen eingewogen.

4. Nunmehr wird das Verbrennungsrohr gefüllt. Man läßt eine handbreite Schicht Kupferoxyd aus dem übergestülpten Kolben in das Rohr hineingleiten, so, daß das Bajonett freibleibt, läßt dann das Schiffchen vorsichtig nachgleiten und gibt zunächst noch etwas Kupferoxyd hinzu.

Durch Klopfen kann man letzteres unter das Schiffchen bringen. Der noch verbleibende Rest des Rohres wird mit Kupferoxyd ausgefüllt. Dann verschließt man das Rohr durch die zugehörige Chlorkalziumröhre, klopft das Kupferoxyd so zusammen, daß es das Rohr vollkommen ausfüllt und bringt die in das Bajonett hineingeglittenen Teilchen wieder durch Aufklopfen in das Rohr zurück (Abb. 23).



Abbildung 23. Gefülltes Verbrennungsrohr.

Sollten einige Kupferoxydkörner in das Schiffchen gelangt oder Substanzteilchen aus diesem herausgefallen sein, ist dies nicht von Bedeutung.

5. Die Zusammenstellung der Apparate geschieht in der aus der Abbildung 24 ersichtlichen Weise. Man befestigt zunächst das gebogene Chlorkalziumrohr mit Hilfe eines Verbrennungspfropfens (s. S. 21) am Bajonettrohr, schließt mit Hilfe eines Stückchens Schlauch (s. S. 21) den Kaliapparat an und fügt an diesen das gerade Chlorkalziumrohr zum Schutz gegen Feuchtigkeit. Den Schluß bildet ein kurzer Schlauch²⁾, an dessen Ende ein Glasröhrchen steckt.

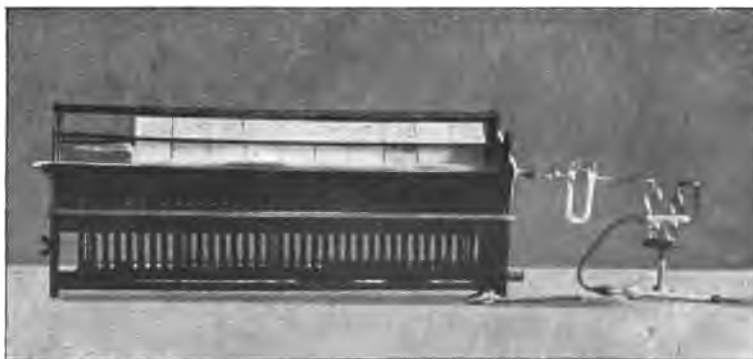


Abbildung 24. Verbrennungsrohr mit Ofen und Apparaten.

Man achte also besonders darauf, daß der Pfropfen sehr fest in das Bajonettrohr eingepreßt ist und daß die beiden Analysenapparate Glas an Glas miteinander verbunden sind. Durch Hineinhauchen in den Schlauch wird das Verbinden der Apparate mit demselben erleichtert. Um zu verhindern, daß der Kautschukpfropfen und auch das Chlorkalziumrohr zu stark erwärmt werden,

¹⁾ Sie werden im Wagezimmer aufbewahrt und vor jedesmaligem Wägen mit einem sauberen, nicht fasernden Tuch abgewischt.

²⁾ Nicht der Verbrennungsschlauch (S. 21!)

schiebt man über das Bajonettrohr eine ausgeschnittene Asbestplatte bis dicht an den Ofen und läßt das Rohrende mit dem Pfropfen über den Ofen hinausragen.

6. Die Probe auf Dichtigkeit wird folgendermaßen ausgeführt: Man saugt am Ende des Apparates, d. h. am Glasröhrchen, eine reichliche Menge Luft mit dem Munde aus, preßt den Gummischlauch bei dem Aufhören des Saugens mit zwei Fingern fest zusammen und läßt durch ganz vorsichtiges Öffnen der letzteren langsam Luft eintreten. Die in den Absorptionskugeln des Kaliapparates befindliche Kalilauge steigt durch den Luftdruck größtenteils in die vordere Kugel hinein. Man beobachtet nun, ob innerhalb einiger Minuten die Kalilauge nicht wieder zurücksteigt (ob z. B. eine Luftblase in einem der Verbindungsröhrchen ihre Lage nicht ändert). In diesem Falle ist der Apparat dicht.

c) Die Verbrennung im Bajonettrohr.

1. Verbrennung von Stoffen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

Man zündet zunächst an den beiden Enden des Rohres kleine Flammen an und vergrößert sie nach einiger Zeit derartig, daß das Kupferoxyd in schwaches Glühen gerät. Die Flammen unter dem Bajonett bleiben andauernd ganz klein und haben nur den Zweck, die Kondensation von Wasserdampf in demselben zu verhüten.

Man geht dann mit dem Anzünden der Flammen allmählich bis an die Substanz heran, schließt auch die Kacheln über den erhitzten Seiten des Rohres und wartet, bis das Kupferoxyd zu beiden Seiten des Schiffchens dunkle Rotglut zeigt. Die Substanz im Schiffchen erhitzt sich dann allmählich von selbst bis zur beginnenden Zersetzung. Später kann diese durch Anzünden von kleinen Flammen befördert werden. Die Regulierung der Verbrennung hat derart zu erfolgen, daß die den Kaliapparat passierenden Gasblasen in zählbarem Tempo einander folgen. Auch überzeuge man sich zuweilen, ob das Ende des Bajonettrohres am Kautschukpfropfen nicht so heiß ist, daß dieser anbrennt. Läßt die Gasentwicklung nach, so zündet man nacheinander alle Flammen an und deckt alle Kacheln zu — vermeide jedoch das Erhitzen des Rohres oder einzelner Stellen desselben über die dunkle Rotglut¹⁾. Die Flammen unter dem Bajonett können nunmehr ausgedreht werden. Man läßt durch Wegnahme der Kacheln das Bajonett erkalten und vertreibt in der Kapillare etwa kondensiertes Wasser durch Erwärmen mit einem brennenden Zündholz.

Unterdessen befestigt man den Verbrennungsschlauch (S. 21) an den Sauerstofftrockenapparaten und läßt einen langsamen Sauerstoffstrom hindurchgehen, bis die Luft im Schlauch verdrängt ist.

Sobald nun die Blasenentwicklung im Kaliapparat ganz aufhört, schiebt man das freie Ende des Verbrennungsschlauches über das Bajonett²⁾, so daß er fest anliegt, und bricht die Kapillare im Schlauch ab. Durch diese Arbeitsweise wird ein Entweichen von Gasen aus dem Verbrennungsrohr verhindert.

Man leitet nunmehr einen Sauerstoffstrom in zählbarem Tempo ein und bewirkt dadurch die völlige Verbrennung der verkohlten Substanz. Da der Sauerstoff zur Oxydation der Kohle völlig verbraucht wird, hört das Durchstreichen von Gasblasen im Kaliapparat eine Zeitlang auf.

¹⁾ Die Flammen sollen die eiserne Rinne nur berühren — keineswegs über dem Rohre zusammenschlagen!

²⁾ Zum Schutze gegen das Verbrennen der Hand am heißen Ofen wird dieser unterhalb des Bajonetts mit Asbestplatten belegt.

Die Verbrennung ist als beendet anzusehen, wenn reiner Sauerstoff den Kaliapparat verläßt, was man daran erkennt, daß ein in das Glasröhrchen (am Ende) gesteckter glimmender Holzspan aufflammt.

Diese Reaktion soll etwa zwei Stunden nach dem Anzünden der ersten Flammen eintreten.

Zuweilen sammelt sich im Rohre an dem Kautschukstopfen Wasser an. Dieses kann dann durch Aufschieben der heißen Asbestplatte vertrieben werden.

Man stellt nunmehr die Sauerstoffzufuhr ab und schaltet statt dessen den Luftstrom ein. Die Absorptionsapparate würden nämlich ein anderes Gewicht zeigen, falls sie mit dem spezifisch schwereren Sauerstoff gefüllt wären. Sämtliche Flammen können jetzt ausgedreht werden.

Nach einer Viertelstunde ist der Sauerstoff durch Luft verdrängt, was man an dem Auslöschten eines glimmenden Spanes im Glasröhrchen erkennt.

Die Apparate werden dann auseinander genommen (wobei man beachte, daß das im Chlorkalziumrohr angesammelte Wasser nicht ausfließt), mit den Kappen verschlossen und im Wagezimmer erkalten gelassen.

Nach einer halben Stunde werden sie (ohne die Verschlüsse) gewogen. Die Gewichtszunahme des Kaliapparats entspricht dem gefundenen Kohlendioxyd, diejenige des Chlorkalziumrohres dem gefundenen Wasser.

Berechnung:

$$\% \text{ C} = \text{gef. CO}_2 \cdot \frac{3}{11} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}} \quad \log \text{ d. Faktors } \frac{\text{C}}{\text{CO}_2} = 43573$$

$$\% \text{ H} = \text{gef. H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{9} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}} \quad \log \text{ d. Faktors } \frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}} = 04960.$$

Beispiel:

Schiffchen und Subst.	3.3321
„ leer	3.1276
	0.2045 Subst.

Kaliapparat nachher	65.6364	Chlorkalziumrohr nachher	40.2976
„ vorher	65.3213	„ vorher	40.1765
	0.3151 CO ₂		0.1211 H ₂ O
Gef. % C	42.03	Ber. f. C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ % C	42.11
% H	6.64	% H	6.43

Ein Plus von 0,2 % beim Wasserstoff ist normal: Eine blinde Verbrennung (ohne Substanz) ergibt stets eine Zunahme des Chlorkalziumrohres, welche einem Gehalt von etwa 0,2 % Wasserstoff entspricht¹⁾.

Nach dem Wägen des Chlorkalziumrohres wird das in der Kugel desselben angesammelte Wasser auf seine Reaktion mit Lackmuspapier geprüft. (Reagiert es sauer, so ist die Analyse nicht einwandfrei.) Man entfernt dann dieses Wasser durch Ausschleudern aus dem Rohre und wischt das Innere des Röhrchens mit gedrehtem Fließpapier aus. Die Dauer der Brauchbarkeit des Chlorkalziumrohres wird dadurch fast unbegrenzt.

Das Kupferoxyd wird aus dem erkalteten Rohre in die zugehörige Flasche geschüttet und ist zur folgenden Analyse ohne weiteres brauchbar. (Nur Aus-

¹⁾ Über die genaue Bestimmung des Wasserstoffs allein in einer größeren Substanzmenge (0,8 g) s. B. 14, (1881) 1465; 27, 428 (1894). Über die genaue Bestimmung von Kohlenstoff in kleinsten Mengen s. Mc Farlane und Gregory C. 1906 II 1854.

glühen im Tiegel.) Schiffchen und Rohr werden mit Salzsäure und Wasser gereinigt. An letzterem ist eine neue Kapillare auszuziehen. Gummistopfen und Schlauch müssen vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden (s. S. 21).

2. Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen¹⁾.

Enthält die zu verbrennende Substanz Stickstoff, so wird dieser beim Verbrennen teilweise in Stickstoffoxyde übergeführt. Da solche im Kaliapparate absorbiert und später als Kohlendioxyd gewogen würden, reduziert man sie vor Austritt aus dem Verbrennungsrohre mit Hilfe von zwei Kupferspiralen zu (indifferentem!) Stickstoff.

Die Kupferspiralen bestehen aus aufgerolltem Kupferdrahtnetz und sind mit einer Öse versehen. Sie sind etwa 10 cm lang und von etwas kleinerem Durchmesser als die lichte Weite des Verbrennungsrohres. Dieselben müssen zur Analyse wie folgt vorbereitet werden: Man gibt in ein kurzes, an einer Seite zugeschmolzenes Stück Verbrennungsrohr (15 cm lang) einige Tropfen Methylalkohol und stellt es in das Reagensglasgestell. Dann glüht man die Spiralen im Gebläse aus, wobei man durch Hin- und Herschieben derselben ein Schmelzen des Kupfers vermeiden muß. Die rotglühenden Spiralen werden dann in das Glasrohr gesteckt. Der siedende Methylalkohol reduziert die Spiralen zu reinem Kupfer. Es entweicht Formaldehyd, der mit den überschüssigen Methylalkoholdämpfen an der Rohröffnung angezündet wird.

Man verschließt nach Erlöschen der Flamme das Rohr mit einem Stanniolkorken und läßt erkalten.

Die blanken Spiralen werden dann in einem sauberen Trockenschrank eine halbe Stunde bei 120° vollkommen getrocknet, unbeschadet davon, daß sie hierbei wieder zum Teil beschlagen. Um diese teilweise Oxydation zu vermeiden, kann man die Spiralen auch in einem einerseits geschlossenen Glasrohr über freier Flamme erhitzen, indem man gleichzeitig das Rohr evakuiert. Anhaftende Feuchtigkeit und okkludierte Gase werden dadurch am schnellsten vertrieben²⁾.

Man benötigt zwei solcher Spiralen. Beim Füllen des Bajonettrohres gibt man zum Schluß nur so viel Kupferoxyd zu, daß eine Schicht von 20 cm bis zum Kautschukpfropfen für die beiden Spiralen frei bleibt.

Die Verbrennung selbst verläuft wie bei einer stickstofffreien Substanz. Die Spiralen werden zur mäßigen Rotglut erhitzt. Ein zu schnelles Tempo der Analyse ist zu vermeiden.

Gegen Ende der Verbrennung werden die Spiralen durch den freien Sauerstoff mit einer schwarzen Oxydschicht überzogen. Der Nachweis von Sauerstoff durch den glimmenden Span läßt dann nicht mehr lange auf sich warten.

3. Verbrennung halogenhaltiger Substanzen.

Beim Verbrennen einer halogenhaltigen Substanz benutzt man statt der beiden Kupferspiralen eine Silberspirale. Diese besteht aus aufgerolltem blankem Silberblech und hat den Zweck, das freigemachte Halogen zu binden.

¹⁾ Vgl. hierzu J. Muller Bl. [3] 33, 951 (1905).

²⁾ Nach K. Heydenreich (Fr. 45 741 [1906]) ist es empfehlenswerter, die Spiralen im Wasserstoffstrome zu reduzieren.

Man trocknet sie vor der Analyse eine halbe Stunde bei 120°.

Die Spirale ist während der Verbrennung nur so weit zu erhitzen, daß sich in ihr kein Wasser ansammelt. (Bei zu großer Hitze schmilzt die Spirale!)

Sehr oft gebrauchte Silberspiralen werden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom reduziert. Man muß eine so behandelte Spirale dann mehrmals durch eine nichtleuchtende Flamme ziehen, um den okkludierten Wasserstoff zu verbrennen.

Halogenhaltige Substanzen müssen sehr langsam verbrannt werden; bei sehr stark (70—80%) bromhaltigen Substanzen ist ein Plus an Kohlenstoff von 0,5—1,0% kaum zu vermeiden. Man verbrennt in diesem Falle besser mit Bleichromat¹⁾.

Es sei übrigens bemerkt, daß auch die Kupferspiralen Halogen binden und an Stelle der Silberspiralen verwendet werden können.²⁾

Da das Halogen zum Teil in dem zur Analyse verwendeten Kupferoxyd bleibt, bewahrt man dieses getrennt auf und benutzt es nur für halogenhaltige Substanzen — oder legt stets eine Spirale vor.

4. Verbrennung schwefelhaltiger oder alkalihaltiger Substanzen.

Schwefelhaltige Substanzen kann man nicht mit reinem Kupferoxyd verbrennen, da der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert wird und Kupfersulfat bildet. Dieses aber ist nicht glühbeständig und es liegt deshalb die Gefahr nahe, daß unter Umständen Dämpfe von Schwefeldioxyd im Kaliapparat absorbiert werden könnten, wodurch sich ein zu hoher Kohlenstoffgehalt ergäbe.

Man umgibt in diesem Falle die Substanz mit Bleichromat³⁾. Dieses bildet mit der Schwefelsäure glühbeständiges Bleisulfat und macht dadurch den Schwefel unschädlich.

Alkalihaltige Substanzen hinterlassen beim Verbrennen das Alkali als Karbonat, da dieses glühbeständig ist. Um diese gebundene Kohlensäure freizumachen, bedient man sich wieder des Bleichromats, welches sich mit dem Alkalikarbonat zu Bleikarbonat bzw. Bleioxyd und Kohlendioxyd umsetzt.

Das Bleichromat wird in Pulverform verwendet. Es wird zur Analyse vorbereitet durch nicht zu starkes Erhitzen im Sauerstoffstrom (in einem Bajonettrohr). Keinesfalls darf es zum Glühen erhitzt werden, da es sonst zusammenbackt und am Glase anschmilzt.

Das Bleichromat wird in einem Kölbchen mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr aufbewahrt. Es ist sehr hygroskopisch und muß daher kurz vor der Analyse in einem Tiegel eine halbe Stunde erwärmt werden. Man läßt den Tiegel mit Inhalt dann im Exsikkator erkalten und füllt schnell in das Kölbchen um.

Die Füllung des Bajonettrohres geschieht in diesem Falle in etwas anderer Weise: Man wägt die Substanz nicht im Platinschiffchen ab, sondern in einem geräumigen, tarierten Wägegläschen⁴⁾.

¹⁾ Über die Verbrennung halogenhaltiger Substanzen s. Ch. Robinson Am. 35, 581 C. 1906 II 357.

²⁾ Eine Silberspirale hat den Vorteil, daß sie keiner jedesmaligen Reduktion bedarf. Epstein und Doht empfehlen deshalb, auch bei stickstoffhaltiger Substanz eine solche zu verwenden (Fr. 46, 771 [1907]).

³⁾ Warren empfiehlt (Chem. N. 71, 143) als energischer wirkend den Bleichromatasbest.

⁴⁾ Grobkörnige oder großkristallisierte Substanz ist vorher im Achatmörser zu pulverisieren.

Das Bajonettrohr wird zunächst wieder mit einer handbreiten Schicht Kupferoxyd beschickt und dann in ein Stativ senkrecht eingeklemmt. Man setzt nun einen sauber ausgewischten Trichter aus Kupfer (Abb. 25) auf und gibt durch diesen etwas Bleichromat in das Rohr (3 cm Schicht).

Dann gibt man zu der Substanz im Wägegläschen so viel Bleichromat, daß man den Inhalt nach dem Aufsetzen des Glasstöpsels gut durchschütteln kann. Die Mischung wird ebenfalls durch den Trichter in das Rohr gebracht und dann das Wägegläschen drei- bis viermal mit wenig reinem Bleichromat ausgespült. Am Trichter oder am Rohr anhaftende Substanzteilchen werden durch Klopfen und Nachschütten von Bleichromat heruntergebracht.



Abb. 25.
Kupfertrichter
zum Füllen des
Rohres.

Es gelingt auf diese Weise, die Substanz quantitativ in das Rohr einzufüllen.

Der im Rohr noch verbleibende Raum wird mit drahtförmigem Kupferoxyd angefüllt. Bei stickstoffhaltigen Substanzen werden noch die beiden Kupferspiralen, bei stark halogenhaltigen Substanzen die Silberspirale eingelegt. Durch Klopfen des Rohres am Bleichromat sorgt man nun dafür, daß dieses das Rohr nicht ganz ausfüllt, sondern daß eine Rinne freibleibt. Bei Substanzen, welche sich beim Verkohlen aufblähen (Vorversuch auf dem Platinblech!) muß diese Rinne recht groß sein, da sonst Verstopfung eintritt.

Das Erhitzen des Rohres zwecks Verbrennung der Substanz geschieht in gleicher Weise wie bei Verwendung eines Platinschiffchens, doch darf die Bleichromatschicht nur mit ganz kleinen Flammen erhitzt werden. Die Zersetzung der Substanz verläuft im allgemeinen beim Mischen derselben mit Bleichromat gleichmäßiger als im Schiffchen.

Das Bleisulfat ist übrigens nicht absolut glühbeständig, und bei sehr schwefelreichen Substanzen findet man leicht einen zu hohen Wert für Wasserstoff und Kohlenstoff infolge Absorption von Schwefeldi- und -trioxyd in dem Chlorkalziumrohr und Kaliapparat. Man beachte daher die Vorsichtsmaßregel, am offenen Ende des Verbrennungsrohres eine Schicht Kupferoxyd oder eine Spirale nur ganz schwach zu erwärmen.

Zum Schluß wird der Rohrinhalt wieder im Sauerstoffstrom erhitzt und im Luftstrom erkalten gelassen.

Zusammengebackene Stückchen des Bleichromats werden in einem sauberen Mörser zerrieben und von dem Kupferoxyd durch Absieben (in einem nur zu diesem Zweck benutzten Siebe) getrennt. Wenn das Bleichromat nicht zu stark erhitzt war, kann es mehrmals benutzt werden; harte, rötliche Stücke verwerfe man.

Die Anwendung des Bleichromats empfiehlt sich bei allen Substanzen, welche sehr schwer verbrennen, z. B. beim Verbrennen im Platinschiffchen einen zu geringen Gehalt an Kohlenstoff ergeben haben. Die Wirkung des Bleichromats läßt sich noch verstärken durch Zusatz von Kaliumbichromat¹⁾ (ein Teil auf zehn Teile Bleichromat). Man schmilzt einige Gramm Kaliumbichromat in einem Porzellantiegel bis zum Schmelzfluß, läßt erkalten und pulverisiert die Masse im Verbrennungsmörser. Die hierbei angezogene Feuchtigkeit wird durch Erwärmen im Trockenschrank auf 150° vertrieben. Es wird nur derjenige Anteil des Bleichromats, der mit der Substanz in Berührung kommt, mit Kaliumbichromat vermischt dadurch, daß die im Wägegläschen abgewogene Substanz

¹⁾ Meyer A. 95, 201. (1855).

zunächst, wie beschrieben, mit Bleichromat und mit etwa $\frac{1}{10}$ dieser Menge Kaliumbichromat überschichtet und gut durchgeschüttelt wird.

Die Methode liefert stets gute Kohlenstoffzahlen, hat aber den Nachteil, daß das Verbrennungsrohr nach dem Erkalten meist zerspringt.

5. Verbrennung von Flüssigkeiten.

Schwerflüssige Öle können wie feste Substanzen behandelt und im Platinschiffchen verbrannt werden. Ist die Verwendung von Bleichromat erforderlich, nimmt man besser ein Schiffchen aus Porzellan, da erhitztes Bleichromat das Platin angreift.

Leichtflüssige Substanzen, zumal solche, die sich beim Abwägen verflüchtigen würden, werden in ein kleines Glaskügelchen eingeschmolzen.

Dieses Glaskügelchen wird so hergestellt, daß man ein dünnes Glasrohr im Gebläse zu einem feinen Röhrchen auszieht, dann dicht daneben nochmals auszieht und die eine Kapillare durchschneidet. Man erhält dann folgende Form:



Abbildung 26. Herstellung des Glaskügelchens.

Nun wird die andere Kapillare an der Verengung abgeschmolzen und der bleibende Teil zu einer Kugel aufgeblasen (Abb. 26 und 27).

Die Kugel muß in das Bajonettrohr hineinpassen.

Das Einfüllen der Flüssigkeit geschieht folgendermaßen: Die Kugel wird zunächst gewogen, dann über einer Flamme schwach erwärmt und nun mit der Spitze in die Analysensubstanz getaucht. Beim Abkühlen steigt die Flüssigkeit in die Kugel hinein. Beträgt der Inhalt weniger als 0,15 g, wird nochmals erwärmt und eingetaucht. Die Kapillare wird außen abgewischt und auch im Innern durch Erwärmen von anhaftender Substanz befreit. Dann wird zugeschmolzen und gewogen.



Abbildung 27. Fertiges Kügelchen.

Zum Füllen des Bajonettrohres verwendet man neben dem drahtförmigen Kupferoxyd auch pulveriges, das man in der gleichen Weise vorbereitet wie ersteres. Nachdem man wieder das Rohr mit einer handbreiten Schicht Kupferoxyd beschickt hat, klemmt man es vertikal ein und gibt eine Schicht (von 3—4 cm) pulveriges Kupferoxyd durch den Kupfertrichter hinein. Dann läßt man die Kugel mit der Kapillare nach unten eingleiten und wirft ein kleines Stückchen Glasstab nach. Dieses zertrümmert die Kugel. Die Flüssigkeit saugt sich in das pulverige Kupferoxyd ein. Dann gibt man schnell noch einiges Kupferoxydpulver nach und füllt wieder den Rest des Rohres mit drahtförmigem Kupferoxyd. Man vergesse nicht, das gefüllte Rohr gut zu klopfen, damit einerseits das grobe Kupferoxyd das Rohr gut ausfüllt und andererseits bei dem feinen Kupferoxyd eine Rinne entsteht.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen sind wieder zwei Kupferspiralen, bei halogenhaltigen Substanzen eine Silberspirale vorzulegen.

Bei sehr leicht flüchtigen Substanzen schließe man dann schnell die Apparate an und beginne sofort mit dem Erhitzen des Rohres, ehe sich die Substanzdämpfe im Rohr verteilt haben, stelle auch zu beiden Seiten der Substanz quer über das Rohr je eine ausgeschnittene halbe Asbestplatte, bedecke eventuell

die Substanzstelle mit einem Eisbeutel, um die Substanz vor vorzeitiger Erwärmung zu schützen.

Nach Beendigung der Analyse und Erkalten des Rohres wird das pulverige Kupferoxyd im Mörser zerrieben und abgesiebt.

Hat man explosive Substanzen zu verbrennen, so wägt man sie in einem besonders großen Wägegglas ab, welches das Mischen mit einer reichlichen Menge pulverigen Kupferoxyds erlaubt. Die Substanzteilchen werden dadurch auf eine so große Fläche verteilt, daß ihre Explosion unschädlich ist.

d) ⁵Verbrennung im offenen Rohr.

Bei der Verbrennung im beiderseits offenen Rohr wird das Bajonett durch einen Kautschukpfropfen mit Hahnrohr ersetzt. Das Verbrennungsrohr soll 10 cm länger als der Ofen sein, also zu beiden Seiten desselben etwa 5 cm herausragen. Die Enden des Rohres werden rund geschmolzen.

Das Kupferoxyd braucht nicht vorher im Tiegel ausgeglüht zu werden, da dies im Rohr selbst geschieht.

Erforderlich sind neben den schon auf S. 18 ff. beschriebenen Gegenständen noch zwei kurze Kupferspiralen von 2 cm Länge, die genau in das Rohr passen und sich in diesem etwas festklemmen; dann noch eine etwas dünnere Kupferspirale von 12–15 cm Länge, die mit einer Öse versehen ist. Sämtliche Spiralen brauchen nicht reduziert zu werden. Ferner ist noch ein Glasrohr mit Hahn erforderlich, das in einem zweiten Kautschukpfropfen steckt. Die Füllung des Rohres geschieht in der aus der Abbildung 28 ersichtlichen Weise.

Eine Schicht von 45 cm drahtförmigen Kupferoxyds wird zwischen den



Abbildung 28. Verbrennung im offenen Rohr.

beiden kleinen Kupferspiralen festgeklemmt, daß sie 5 cm vom Ende des Rohres absteht.

In den übrigenbleibenden Raum steckt man die Kupferspirale.

Man glüht nun unter Einleiten von Sauerstoff (in das Glashahnröhrchen) das Rohr auf dem Verbrennungssofen aus, indem man das hintere Ende des Rohres zum Entweichen der Wasserdämpfe offen läßt. Später verschließt man es mit einem geraden Chlorkalziumrohr. Wenn diesem reiner Sauerstoff entströmt, dreht man die Flamme unter der vorderen Hälfte des Rohres aus und läßt diese erkalten.

Unterdessen wägt man die Apparate sowie die Substanz im Platinschiffchen ab. Die Kupferspirale wird dann für kurze Zeit aus dem Verbrennungsrohre herausgezogen, um das Platinschiffchen einschieben zu können, und dann wieder hineingesetzt.

Nunmehr werden die Analysenapparate, wie auf S. 24 beschrieben, angefügt. Eine Prüfung auf Dichtigkeit ist bei der Verbrennung im offenen Rohr nicht mit Sicherheit möglich.

Zu beiden Seiten des Rohres werden Asbestplatten zum Schutze der Kautschukpfropfen auf das Rohr geschoben.

Die Verbrennung selbst verläuft wie diejenige im Bajonettrohre: Man geht mit dem Erhitzen von beiden Seiten langsam an die Substanz heran. Wenn

diese verkohlt ist, erhitzt man stärker, zündet schließlich alle Flammen an und deckt alle Kacheln zu. Man kann die Verbrennung entweder im andauernden langsamen Sauerstoffstrom vor sich gehen lassen oder erst nach dem Verkohlen der Substanz (bei geschlossenem Hahn) den Sauerstoff einleiten. Der Einleitungsschlauch ist mit einem Schraubenquetschhahn versehen. Ist am Ende der Apparatur reiner Sauerstoff durch einen glimmenden Holzspan nachweisbar, ersetzt man den Sauerstoff durch einen Luftstrom und löscht alle Flammen aus. Nach dem völligen Verdrängen des Sauerstoffes nimmt man die Apparate behufs Wägung auseinander. — Das gefüllte Rohr kann nach Herausnahme des Platinschiffchens wieder ohne weitere Vorbereitung zur folgenden Analyse benutzt werden.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen wird die Schicht des Kupferoxydes soweit verkürzt, daß noch eine ausgeglühte und getrocknete Kupferspirale Platz hat. Dieselbe wird erst nach dem Ausglühen — also kurz vor dem Ausschalten der Analysenapparate — eingeschoben. Auch muß zunächst der Sauerstoff im Rohr durch einen Luftstrom verdrängt werden. Die Verbrennung selbst kann nur bei geschlossenem Glashahn vor sich gehen.

Schwerverbrennliche Substanzen können im Schiffchen mit gepulvertem Kupferoxyd bedeckt, bzw. mittels eines Platindrahtes vermischt werden.

Bei schwefelhaltigen Substanzen ersetzt man das drahtförmige Kupferoxyd durch körniges Bleichromat und vermischt auch die Substanz in einem geräumigen Kupferschiffchen mit pulverigem Bleichromat.

Bei halogenhaltigen Verbindungen wird wieder eine Silberspirale eingelegt.

Flüssigkeiten werden in Kügelchen (s. S. 30) abgewogen. Das geöffnete Kügelchen wird mit der abgebrochenen Kapillare in ein Schiffchen gelegt, so daß der Rest der Kapillare auf dem Rande des Schiffchens aufliegt, und dieses wie üblich in das Rohr eingeschoben. Die Verbrennung muß dann äußerst langsam und vorsichtig geschehen.

Ist die Flüssigkeit so flüchtig, daß sie auch diese vorsichtige Arbeitsweise nicht verträgt, so wägt man sie in einem kleinen Blasenähler ab und schaltet diesen vor das Verbrennungsrohr. Der Dampf der Substanz wird dann durch einen Luft- oder Sauerstoffstrom in das Verbrennungsrohr geschickt.

Über einige Modifikationen der Verbrennung, welche hauptsächlich auf eine Abkürzung der Verbrennungsdauer gerichtet sind, vgl. Dudley¹⁾, Blau²⁾, Thibault und Vournasos³⁾, Collie⁴⁾, Pregl⁵⁾, Breteau und Leroux⁶⁾, Marek⁷⁾, Hermann⁸⁾.

Ein Verfahren zur selbsttätigen Regulierung der Kohlensäureentwicklung bei Elementaranalysen hat Deiglmayer⁹⁾ beschrieben.

Die Methode der Verbrennung nach Dennstedt wird von Herrn Prof. Dennstedt in einem besonderen Abschnitte beschrieben (S. 70).

¹⁾ B. 21, 8172 (1888).

²⁾ M. 10, 857 (1889).

³⁾ Bl. [3], 27, 895 (1902).

⁴⁾ P. C. S. 20, 174 (1904).

⁵⁾ B. 38, 1434 (1905).

⁶⁾ Bl. [4] 3, 15. C. (1907) II. 1653.

⁷⁾ C. (1900) II, 273.

⁸⁾ Fr. 44, 686 (1905). 45, 236 (1906).

⁹⁾ Ch. Z. 26, 520, 1902. B. 35, 1978 (1902).

2. Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege.

Die Oxydation organischer Substanzen auf nassem Wege zur Bestimmung des Kohlenstoffes hat nur Interesse für explosive, stark schwefel- oder arsen- und phosphorhaltige Verbindungen, indessen ist keins der diesbezüglichen bekannten Verfahren¹⁾ von allgemeiner Brauchbarkeit. Auf die gleichzeitige Bestimmung von Wasserstoff muß naturgemäß verzichtet werden.

Messinger²⁾ erwärmt die abgewogene Substanz mit einem Gemisch von Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure und leitet das entstandene Kohlendioxyd in einen gewogenen Kaliapparat.

Da hierbei jedoch manche Substanzen ihren Kohlenstoff, zum Teil als Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoff abgeben, schaltete Messinger später ein kurzes Verbrennungsrohr ein, das mit Kupferoxyd und Bleichromat beschickt und auf einem Finkenerbrenner erhitzt wird³⁾. Die Methode gewinnt zwar dadurch an Zuverlässigkeit, büßt aber an Einfachheit der Ausführung ein. Statt der freien Chromsäure ist es empfehlenswerter, Kaliumbichromat zur Schwefelsäure zuzusetzen. Letztere muß übrigens nach Thiele und Marais⁴⁾ zunächst einer Reinigung von Kohlenstoffgehalt unterworfen werden.

Küster und Stallberg haben später⁵⁾ die Apparatur von Messinger vereinfacht. Die Verbrennung dauert nicht länger als 20–30 Minuten. Die Verfasser empfehlen die Methode als bequem und selbst bei den schwerst verbrennbaren Körpern brauchbar.

Auf anderer Grundlage beruht die Methode von v. Konek⁶⁾. Die Substanz wird hier mittels Natriumsuperoxyd im Tiegel verbrannt⁷⁾. Das Natriumsuperoxyd muß im Überschuß vorhanden und mit der Substanz innigst vermischt sein. Bei Verbindungen mit 60% Kohlenstoff wendet man 0,5 g Substanz und 12 g des Natriumsuperoxyd an, bei solchen über 60% nur 0,25 g Substanz und 12 g des Superoxydes. Der verbrannte Kohlenstoff ist dann als Natriumkarbonat in der Masse gebunden. Das Superoxyd ist vorher auf seinen Gehalt an Kohlenstoff zu analysieren.

Die Masse wird nach der Verpuffung in ausgekochtem Wasser gelöst und mit überschüssiger Bariumchloridlösung von bekanntem Gehalt ausgefällt. Im Filtrat und Waschwasser bestimmt man den unverbrauchten Rest von Barium als Sulfat.

3. Methoden zur Bestimmung des Stickstoffes.

Man bestimmt den Stickstoff quantitativ in organischen Substanzen entweder volumetrisch als Element (Methode von Dumas) oder durch Überführung in Ammoniak (Methode von Kjeldahl und von Will-Varrentrapp.)

Die erste Methode kann in jedem Falle ausgeführt werden, während die letzteren bei gewissen stickstoffhaltigen Verbindungen versagen. Jene wird deswegen meist zur Ermittlung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen bei wissenschaftlichen Untersuchungen bevorzugt.

¹⁾ Brunner Pogg. 95, 379, (1855), Ladenburg A. 135, 1 (1865), Wanklyn und Cooper, Chem. N. 38, 133 (1878).

²⁾ B. 21, 2910 (1888) B. 23, 2756 (1890). s. ferner Cross und Bevan Soc. 53, 889 (1888).

³⁾ Nähere Angaben über dieses Rohr siehe Fritsch A. 294, 83 (1896).

⁴⁾ A. 273, 151 (1893).

⁵⁾ A. 278, 214 (1893).

⁶⁾ Z. Ang. 17, 888 (1904).

⁷⁾ Näheres siehe S. 50.

a) Bestimmung des Stickstoffes nach Dumas.

Die Methode beruht auf der vollständigen Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd in einem Verbrennungsrohr, wobei wiederum — wie bei der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung — die mit dem Stickstoff entweichenden Stickoxyde mit Hilfe glühender Kupferspiralen zu Stickstoff reduziert werden. Dieser wird in einer graduirten Röhre über Kalilauge aufgefangen und gemessen. Um die Luft aus dem Verbrennungsrohr vollkommen zu verdrängen, muß die Verbrennung in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt werden.

Zu einer Stickstoffbestimmung sind erforderlich:

1. Ein Verbrennungsrohr aus Kaliglas von der Länge des Ofens — ohne Bajonett — an einer Seite zugeschmolzen, an der andern Seite rund geschmolzen.

2. Ein Trichter aus blankem Kupfer, der in das Rohr paßt (s. S. 29). Er wird zum Gebrauch mit einem sauberen Tuch ausgewischt, (nicht ausgeglüht!).

3. Etwa 500 g drahtförmiges Kupferoxyd, das in einem Kolben mit verengtem Halse aufbewahrt wird (s. S. 18). Derselbe wird durch einen Kautschukpfropfen oder einen mit Stanniol umwickelten Korken (ohne Chlorkalziumrohr) verschlossen¹⁾.



Abbildung 29. Ableitungsrohr.

4. Zwei Kupferspiralen von je 10 cm Länge. Dieselben werden wie auf S. 27 angegeben reduziert, brauchen aber nicht besonders getrocknet zu werden²⁾.

5. Ein stumpfwinklig gebogenes Glasrohr von etwa 20 cm Länge, das an einem Ende in einem Gummistopfen steckt, der auf das Verbrennungsrohr paßt, am andern mehrfach ausgebaucht ist (Abb. 29).

6. Ein geräumiges Wägegläschen.

Die weiteren notwendigen Materialien können als im Laboratorium vorhanden angenommen werden.

Die beiden Kupferoxyde werden zwecks gründlicher Oxydation und Befreiung von Stickstoff in einem eisernen Tiegel eine Zeitlang ausgeglüht und nach dem Erkalten wieder in die zugehörigen Flaschen gefüllt. (Das Ausglühen kurz vor der Verbrennung ist dann nicht mehr erforderlich.)

Das Verbrennungsrohr wird mit Wasser ausgespült und die Hauptmenge desselben abtropfen gelassen. Dann wird ein dünnes Glasrohr eingeführt, das etwas länger ist als das Verbrennungsrohr und mit der Saugpumpe in Verbindung steht. Man klemmt das Rohr horizontal in ein Stativ ein und erhitzt es mit

¹⁾ Da das zu einer Stickstoffbestimmung einmal benutzte Kupferoxyd für die Kohlen- und Wasserstoffanalyse nicht mehr brauchbar ist, sind die Kupferoxydmengen voneinander getrennt zu halten. Zu einer vollständigen Ausrüstung für Verbrennungen benötigt man also 8 Flaschen mit folgendem Inhalt:

- | | | | | |
|-------------------------------|--|---|---|-----------------------------|
| 1. Drahtförmiges Kupferoxyd | für C-H-bestimmungen halogenfreier Substanzen; | | | |
| 2. pulveriges | " | " | " | " |
| 3. drahtförmiges | " | " | " | halogenhaltiger Substanzen; |
| 4. pulveriges | " | " | " | " |
| 5. drahtförmiges | " | " | " | Stickstoffbestimmungen; |
| 6. pulveriges | " | " | " | " |
| 7. Bleichromat (benutztes); | | | | |
| 8. Bleichromat (unbenutztes). | | | | |

²⁾ Hierzu können auch die bei der C-H-bestimmung benutzten Spiralen verwendet werden.

freier Flamme, während man gleichzeitig aussaugt. Durch Verschiebung des Rohres kann man es ermöglichen, daß immer da abgesaugt wird, wo man erhitzt.

Das Trocknen des Rohres hat nur den Zweck, zu verhüten, daß Substanzteilchen beim Einfüllen an den Wandungen haften bleiben.

Die vorher gut pulverisierte Substanz wird im Wägegläschen abgewogen.

Das Füllen des Rohres kann zu beliebiger Zeit vor Ausführung der Analyse geschehen z. B. am Tage vorher. Dieser Vorteil gegenüber der Kohlen- und Wasserstoffanalyse ist nicht zu unterschätzen und erlaubt die bequeme Ausführung beider Analysen nebeneinander, falls zwei Öfen zur Verfügung stehen.

Man bringt zunächst in das Rohr eine Schicht von 15 cm Natriumbikarbonat oder Magnesit¹⁾ indem man die Rohröffnung (in der Standflasche) in das Bikarbonat hineinbohrt.

Dann glüht man an einer Zange etwas faserigen Asbest aus, ballt ihn zu einem Pfropf zusammen und führt diesen in das Rohr ein. Mittels eines langen Glasstabes stößt man dann den Pfropf bis zum Bikarbonat, indem man gleichzeitig die an der Wandung haftenden Teile desselben mitnimmt.

Der Pfropf soll das Bikarbonat von der übrigen Füllung des Rohres trennen, darf aber nicht zu fest gedrückt werden.

Nun füllt man durch Aufstülpen des verengten Kölbchens eine handbreite Schicht drahtförmigen Kupferoxyds ein, befestigt dann das Rohr vertikal in einem Stativ und setzt den Kupfertrichter auf.

Das Einfüllen der Substanz geschieht in ähnlicher Weise, wie es auf S. 28 für die Verbrennung mit Bleichromat ausführlich beschrieben wurde, nur ist statt des Bleichromats pulveriges Kupferoxyd zu nehmen.

Man mischt also die Substanz im Wägegläschen mit einer reichlichen Menge des Kupferoxyds, gibt sie durch den Trichter in das schon mit etwas pulverisiertem Kupferoxyd versehene Rohr hinein und spült das Gläschen mehr-



Abbildung 30. Füllung des Rohres zur Stickstoffbestimmung.

mals mit geringen Mengen reinem Kupferoxyd nach. Dann wird soviel drahtförmiges Kupferoxyd zugegeben, daß noch eine Schicht von 20 cm für die beiden Kupferspiralen übrig bleibt. Der Raum zwischen Spirale und Stopfen wird mit Asbestfasern ausgefüllt, da sich hier im Laufe der Verbrennung viel Wasser ansammelt und dieses oft das Springen des Rohres verursacht, falls es nicht aufgesaugt wird. Die Füllung des Rohres ist aus Abbildung 30 ersichtlich.

Man vergesse nicht, durch Aufklopfen des Rohres auf die (hölzerne) Tischplatte sowohl bei dem Bikarbonat, als auch bei dem pulverisierten Kupferoxyd einen Kanal herzustellen.

Der gebräuchlichste Apparat zur Aufnahme der Verbrennungsgase ist von H. Schiff konstruiert²⁾ und besteht aus einem graduierten Rohre, das am oberen Ende einen Glashahn und am unteren Ende zwei Ansatzrohre hat. (Abb. 31).

¹⁾ Letzteres sondert beim Erhitzen weniger Wasser ab. Manche bevorzugen Manganarbonat.

²⁾ B. 13, 885 (1880). Ein neueres Azotometer ist von Rupp Fr. 45, 558 (1906) beschrieben.

Das obere Ansatzrohr ist mittels eines Kautschukschlauches mit einer Glasbirne verbunden, das untere wird in ebensolcher Weise an das Verbrennungsrohr angeschlossen.

Man füllt den Apparat mit 30%iger Kalilauge und gibt in den unteren Teil soviel Quecksilber, daß dasselbe bis nahezu an das obere Ansatzrohr reicht.

Das Einfüllen geschieht durch Aufsetzen eines Trichters auf die Birne.

Durch Öffnen des Glashahnes und Hoch- oder Tiefstellen der Birne hat man das Füllen der Röhre in der Hand. Die Kalilauge soll die Röhre ganz füllen und die Birne soweit, daß die Lauge beim Tiefstellen der Birne aus dieser nicht überläuft. Man legt nun das Verbrennungsrohr auf den Ofen, läßt die Öffnung einige Zentimeter herausragen, verbindet das Ableitungsröhrchen mit obigem Apparat und öffnet den Quetschhahn (bei tiefstehender Birne).

Um den Kautschukpfropfen vor dem Anbrennen zu schützen, schiebt man eine ausgeschnittene Asbestplatte über das Verbrennungsrohr bis an den Ofen.

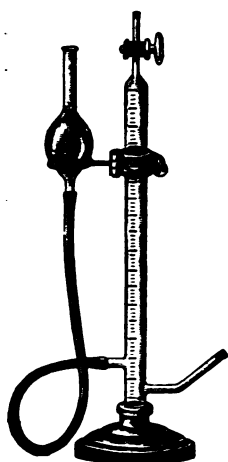


Abbildung 31.
Azotometer von Schiff.

Bevor man mit der eigentlichen Verbrennung beginnt, muß zunächst die Luft aus den Rohren verdrängt werden. Zu dem Zweck zündet man unter der Kuppe des Verbrennungsrohres eine kleine Flamme an. Die durch Zersetzung des Bikarbonats freiwerdende Kohlensäure bewirkt das Aufsteigen von Gasblasen im Absorptionsapparat. Man wartet

nun etwa 15 Minuten, bis diese Gasblasen aus reinem Kohlendioxyd bestehen, was daran zu erkennen ist, daß sich in der völlig mit Kalilauge gefüllten Röhre kein Gasvolumen mehr ansammelt (Abb. 32).

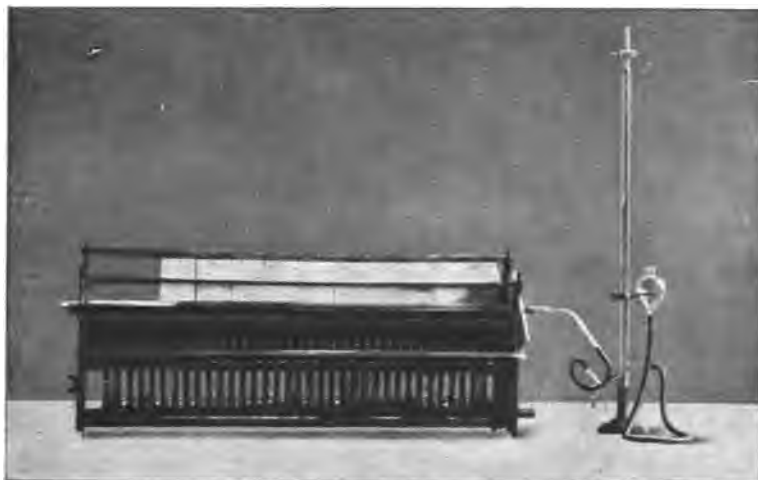


Abbildung 32. Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Um die Kalilauge nicht zu sehr zu verbrauchen, ist es empfehlenswert, während dieser Zeit den Glashahn des Absorptionsapparates zu öffnen und die Birne möglichst tief zu stellen.

Zum Verdrängen der in den Spiralen okkludierten Luft erwärmt man diese mäßig.

Solange sich über der Kalilauge noch ein Luftvolumen bildet, wird dieses durch Höherheben der Birne und Öffnen des Glashahnes herausgelassen.

Nunmehr erhitzt man das drahtförmige Kupferoxyd und die Kupferspiralen in gleicher Weise wie bei der Kohlen- und Wasserstoffanalyse¹⁾, rückt später — wenn die Schichten glühen — bis zur Substanz vor und verbrennt diese mit aller Vorsicht. Die Gasblasen sollen im Apparat stets im zählbaren Tempo hochsteigen. Die Flamme unter dem Bikarbonat kann ausgelöscht werden. Doch achte man darauf, daß die Kalilauge nicht etwa in das Verbrennungsrohr zurücksteige, widrigenfalls man sogleich wieder das Bikarbonat erhitzt.

Das Freiwerden von Stickstoff aus der Substanz ist daran zu erkennen, daß die aufsteigenden Gasblasen nicht mehr völlig absorbiert werden und sich ein Gasvolumen oberhalb der Lauge ansammelt.

Die Verbrennung ist beendet, wenn nach Anzünden aller Flammen²⁾ und Zudecken aller Kacheln — ausschließlich derjenigen bei dem Bikarbonat — keine Gasblasen mehr hochsteigen.

Man zündet dann wieder eine Flamme unter dem Bikarbonat an und treibt dadurch allen Stickstoff aus den Röhren in den Absorptionsapparat.

Wenn sich bei mehrmaligem Ablesen des Stickstoffvolumens dieses nicht mehr ändert, wird der Quetschhahn zugeschraubt und der Schlauch sofort von dem Verbrennungsrohr abgezogen.

Berechnung.

Man stellt noch die Birne so hoch ein, daß sie die Oberfläche der Kalilauge überragt, und läßt einige Zeit im Wagezimmer stehen. Dann liest man das Stickstoffvolumen unter Gleichstellen der Oberflächen in der Absorptionsröhre und der Birne direkt über der Kalilauge ab.

Man stellt die Temperatur des Wagezimmers und den Barometerstand in demselben fest und berechnet die Prozente Stickstoff nach der Formel

$$\% N = \frac{V \cdot (B - W)}{A \cdot \text{Substanz}},$$

wo V die abgelesenen ccm,

B den abgelesenen Barometerstand,

W die der abgelesenen Temperatur entsprechende Tension der 30% igen Kalilauge,

A eine der abgelesenen Temperatur entsprechende Konstante bedeuten.

W und A können der Tabelle auf S. 38 entnommen werden:

Beispiel:

Wägegläschen u. Subst.	8.6650
leer	8.4629
	<hr/>
	0.2021 Subst.

erhaben 23.25 ccm N bei 20,5° u. 761,3 mm

Gef. % N 13.21 Ber. f. C₇H₉N % N 13.07.

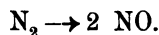
¹⁾ Nach dem Erhitzen darf kein Gas mehr aus dem Eudiometerrohr herausgelassen werden!

²⁾ Die Gashähne werden nur soviel aufgedreht, daß die Flammen nicht über dem Rohr zusammenschlagen.

Werte von A und von W bei einer 30% Kalilauge von 10—30°¹⁾.

t	W	A	log. A	t	W	A	log. A
10	7,3	6269,8	79726	20	14,0	6491,5	81234
10,5	7,6	6280,9	79802	20,5	14,5	6502,6	81309
11	7,8	6292,0	79879	21	14,9	6513,7	81383
11,5	8,1	6303,1	79955	21,5	15,4	6524,7	81456
12	8,4	6314,2	80032	22	15,9	6535,8	81530
12,5	8,6	6325,2	80108	22,5	16,3	6546,9	81604
13	8,9	6336,3	80184	23	16,8	6558,0	81677
13,5	9,2	6347,4	80260	23,5	17,3	6569,1	81750
14	9,5	6358,5	80335	24	17,9	6580,2	81824
14,5	9,9	6369,6	80411	24,5	18,4	6591,2	81897
15	10,2	6380,7	80487	25	19,0	6602,3	81970
15,5	10,5	6391,7	80562	25,5	19,5	6613,4	82043
16	10,9	6402,8	80637	26	20,1	6624,5	82115
16,5	11,2	6413,9	80712	26,5	20,7	6635,6	82188
17	11,6	6425,0	80787	27	21,3	6646,7	82260
17,5	11,9	6436,1	80862	27,5	22,0	6657,7	82333
18	12,3	6447,2	80937	28	22,6	6668,8	82405
18,5	12,7	6458,2	81011	28,5	23,3	6679,9	82477
19	13,1	6469,3	81086	29	24,0	6691,0	82549
19,5	13,6	6480,4	81160	29,5	24,7	6702,1	82621
				30	25,4	6713,2	82693

Die Dauer der Gesamtanalyse soll etwa 2—2½ Stunden betragen. Bei zu schneller Zersetzung ist der Stickstoff durch Stickoxyd verunreinigt, wodurch sein Volumen vermehrt wird.



Hat man deshalb einen zu hohen Gehalt an Stickstoff gefunden, so untersucht man das Stickstoffvolumen auf Stickoxyd, indem man über den Glashahn ein trockenes Reagensglas stülpt und durch Hochheben der Birne und Öffnen des Glashahns einen Teil des Stickstoffes herausdrängt.

Färbt sich hierbei die Luft im Reagensrohr bräunlich, oder kann man durch den Geruch Stickoxyd erkennen, so ist dadurch die Anwesenheit von Stickoxyd im Stickstoff erwiesen und das Plus an demselben erklärlich.

Bei einer stark schwefelhaltigen Substanz beobachteten V. Meyer und Stadler²⁾, daß freiwerdendes Schwefeldioxyd einen Teil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduzierte, welches als solches nicht absorbiert wurde. In diesem Falle ist die Anwendung von Bleichromat an Stelle von Kupferoxyd erforderlich³⁾.

Ein Übertreiben des Stickstoffes in ein mit Wasser gefülltes Eudiometerrohr ist nicht erforderlich, so lange man mit genau 30%iger Kalilauge operiert, deren Tension bei den einzelnen Temperaturen bekannt ist.

Die Kalilauge soll nicht häufiger als zweimal benutzt werden.

¹⁾ Berech. nach Wüllner Pogg. 110, 564 aus Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin 1886).

²⁾ B. 17, 1576 (1884).

³⁾ Vgl. hierzu Haas C. (1906) II 68.

Das Rohr wird ganz langsam erkalten gelassen und nunmehr der Inhalt desselben in eine Reibschale entleert.

Das pulverige Kupferoxyd wird zerdrückt und durch ein nur für diesen Zweck benutztes Sieb auf Glanzpapier durchgeseiht.

Beide Kupferoxyde werden in Tiegeln ausgeglüht und nach dem Erkalten in die zugehörigen Kolben gefüllt. Sie sind in diesem Zustande zur nächsten Stickstoffbestimmung ohne weiteres verwendbar.

Auch die Spiralen können jetzt schon zur nächsten Analyse reduziert werden.

Die Asbestpfropfen und das Bikarbonat werden verworfen. — Das Rohr wird mit roher Salzsäure gereinigt, mit Wasser ausgespült und zum Trocknen mit der Öffnung nach unten eingeklemmt.

Bei der nächsten Bestimmung kann man dann sogleich zur Füllung des Rohres (S. 35) übergehen.

Bei sehr zersetzlichen Substanzen kommt es zuweilen vor, daß diese infolge Durchströmens der warmen Wasserdämpfe des Bikarbonats einen Teil des Stickstoffes verlieren.

In diesem Falle ist es empfehlenswert, die Kohlendioxydentwicklung in einem gesonderten Rohre vorzunehmen und das Gas vor Eintritt in das Verbrennungsrohr abzukühlen und zu trocknen. Man bedient sich dazu folgenden Apparates (Abb. 33):

R ist ein kurzes Verbrennungsrohr von 25 cm Länge, das mit Drahtnetz umwickelt ist und Bikarbonat enthält.

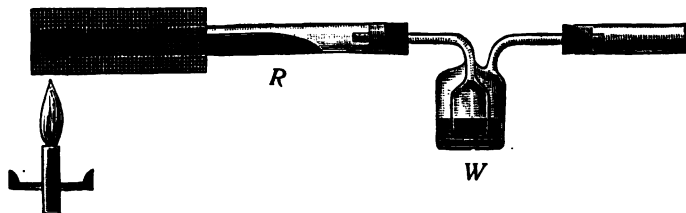


Abbildung 33. Entwickeln des CO_2 im gesonderten Apparate.

Die Waschflasche *W* ist mit Schwefelsäure beschickt und einerseits mit der Röhre *R* andererseits mit dem Verbrennungsrohr durch Kautschukstopfen verbunden. Man füllt das Verbrennungsrohr so, daß man zunächst eine kurze, im Rohr festhaftende Kupferspirale einschiebt und im übrigen das Rohr wie früher angegeben beschickt.

Man kann dann bei leicht verbrennlichen Substanzen wie bei der Verbrennung im offenen Rohr im Schiffchen abwägen und dieses hinten einschieben. Dies ermöglicht, mehrere Bestimmungen hintereinander auszuführen, ohne das Rohr umfüllen zu müssen.

Die Kohlensäure mit Hilfe eines Kippschen Apparates zu entwickeln, ist nicht empfehlenswert, da der Marmor, falls er nicht einer besonderen Behandlung unterworfen wird ¹⁾ oft kleine Luftbläschen enthält, die beim Lösen desselben in der Salzsäure frei werden. Das (normale) Plus von 0,2 % Stickstoff wird dann häufig überschritten.

Über ein modifiziertes Verfahren zur Stickstoffbestimmung mittels Kupferoxydasbest vgl. Bader und Stohmann, Ch. Z. 1903, 663.

¹⁾ Bernthsen Fr. 21, 63 (1882).

Hufschmidt B. 18, 1441 (1885).

b) Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl.

Das Prinzip dieses Verfahrens ist, die stickstoffhaltige Substanz mit rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von sauerstoffübertragenden Mitteln zu zerstören und den gesamten Stickstoff in Ammoniumsulfat überzuführen. Nach beendigter Oxydation wird mit Alkali übersättigt und das Ammoniak in einer Vorlage in titrierter Säure aufgefangen.

Die Methode hat zu zahlreichen Modifikationen Anlaß gegeben, die sich sowohl auf die zur Verwendung gelangenden Materialien, als auch Apparaturen erstrecken.

Es kann hier nicht Aufgabe sein, auch nur einen Teil dieser verschiedenen Modifikationen eingehend zu behandeln. Folgende Arbeitsweise und Apparatur haben sich nach den Erfahrungen des Verfassers als praktisch und zuverlässig erwiesen.



Abbildung 34.
Destillationsaufsatz.



Abbildung 35.
Wägegläschen.



Abbildung 36.
Kugelvorrage.

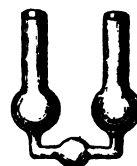


Abbildung 37.
Röhre nach Péligot.

Erforderlich sind:

1. Ein Wägegläschen mit engem Hals (Abb. 35).
2. Ein 500 ccm Rundkolben aus schwerschmelzbarem Glase.
3. Ein 2 l Rundkolben mit Gummistopfen und Destillationsaufsatz¹⁾ (Abb. 34).

4. Eine zweifach tubulierte Kugelvorrage (Abb. 36).

5. Eine Péligotsche Röhre (Abb. 37).

6. An Chemikalien: Rauchende Schwefelsäure nach Kjeldahl²⁾, Quecksilber, Phosphorpentoxyd, 30%ige Kalilauge, Schwefelkalium, zehntelnormale Schwefelsäure und zehntelnormale Kalilauge.

Die Substanzmenge richtet sich nach dem Gehalt an Stickstoff, bei 1% Stickstoff sind 1,5–2 g Substanz zu nehmen, erst oberhalb 5% genügt die normale Substanzmenge 0,2–0,3 g. Bei Materialien tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, die inhomogen sind, ist stets eine größere Durchschnittsprobe vorzuziehen.

Die Substanz wird im (ungefähr tarierten) Wägegläschen abgewogen und dann in den kleineren Rundkolben (500 ccm) geschüttet. Das Gläschen wird wieder verschlossen und zurückgewogen.

Dann bringt man in den Kolben noch eine Spatelspitze voll Phosphorpentoxyd, ein kleines Tröpfchen Quecksilber und 20 ccm Kjeldahlscher Schwefelsäure.

Man erhitzt dann über der ganz kleinen freien Flamme eines Schornsteinbrenners, indem man den Kolben schräg in ein Stativ einklemmt. Da bald große Mengen Schwefeldi- und trioxyd entweichen, ist die Operation unter einem

¹⁾ Vgl. C. Bloch C. (1907) I 781.

²⁾ Bei Kahlbaum käuflich.

gut ziehenden Abzug auszuführen¹⁾. Die verkohlende Substanz bildet dann mit der Schwefelsäure meist eine schlammartige schaumige Masse, die erst bei weiterem Erhitzen dünnflüssig und farblos wird. Man vergrößert nun die Flamme soweit, daß sie an den Kolben anschlägt und erhitzt unter Umschütteln und Drehen des Kolbens bis die Flüssigkeit vollkommen weiß und klar ist. Dies ist meist in 1—2 Stunden der Fall, oft auch früher. Ein Zusatz von Kaliumsulfat oder Permanganat begünstigt das Aufschließen mancher resistenten Substanzen.

Die erkaltete Lösung wird unter Kühlung mit fließendem Wasser etwas verdünnt und mit etwa 400 ccm Wasser in den großen Rundkolben übergespült. In diesen bringt man noch einige Stückchen Ton (zur Vermeidung des Stoßens), übersättigt mit etwa 200 ccm 30 % iger Kalilauge, gibt schnell noch etwas Schwefelkalium oder einige Gramm Zinkstaub²⁾ zu und schließt sofort den Kolben an den vorbereiteten Destillierapparat an. Die Anordnung desselben ist aus der Abbildung 38 ersichtlich.

Die beiden Vorlagegefäße enthalten zusammen etwa 25 ccm zehntelnormaler Schwefelsäure (aus der Bürette). Die Péligotsche Röhre wird noch

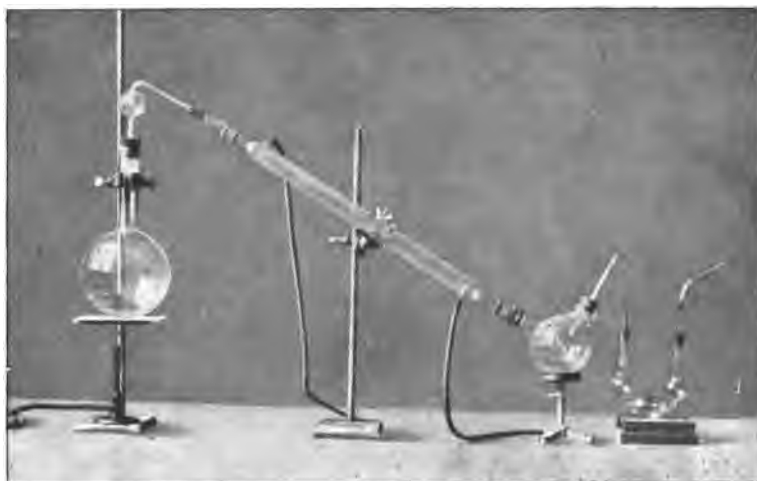


Abbildung 38. Apparat von Kjeldahl zur Stickstoffbestimmung.

mit Wasser auf das nötige Quantum Flüssigkeit gebracht, damit die Gasblasen durch die Säure streichen müssen.

Man destilliert nun solange, bis der Vorlagerundkolben nahezu gefüllt ist. Dann nimmt man die Vorlagen ab und spült ihren Inhalt quantitativ in ein großes Becherglas. Man titriert nun mit zehntelnormaler Lauge zurück unter Verwendung von Methylorange als Indikator.

Berechnung:

Die verbrauchten ccm Säure entsprechen einem Atom Stickstoff.

$$\% \text{ N} = \frac{\text{verbr. ccm} \times 14,01}{100 \times \text{Subst.}}$$

¹⁾ Ueber einen Apparat, der die Absorption der SO_2 und SO_3 dämpfe — also das Arbeiten im Raume ohne Abzug ermöglicht s. Vogtherr Ch. Z. 27, 988 (1903).

²⁾ Zur Zersetzung der Quecksilberaminverbindungen.

Beispiel:

Wägegläschen + Subst.	6.4332	vorgel.	24,5 ccm $n/_{10}$ Säure
„ leer	6.2311	zurücktitr.	5.5 „ $n/_{10}$ Lauge
	0.2021 Subst.	verbr.	19.0 „ $n/_{10}$ Säure
Gef. $\% N$ 13.2 Ber. f. C_7H_9N $\% N$ 13.1.			

Durch einen blinden Vorversuch mit einer stickstofffreien Substanz z. B. Zucker prüft man die Abwesenheit von Stickstoff in den verwendeten Materialien¹⁾.

Diese Methode ist für eine große Anzahl stickstoffhaltiger Substanzen, wie Nitroderivate, Pyridinderivate usw. nicht ohne weiteres verwendbar.

Sie findet vielmehr ihre Hauptanwendung bei landwirtschaftlichen und solchen technischen Produkten, die neben hohem Kohlenstoffgehalt relativ wenig Stickstoff enthalten (Kohle, Torf usw.)

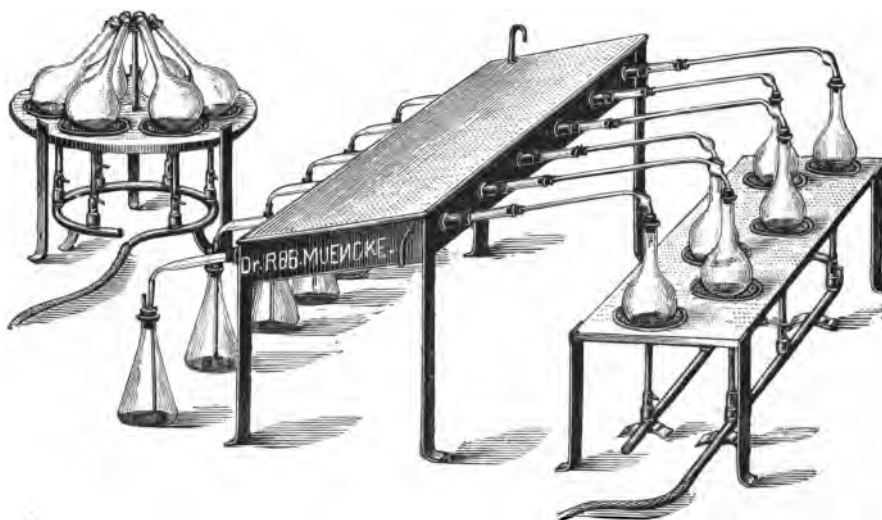


Abbildung 39. Kombiniertes Apparat für mehrere Bestimmungen.

Für die Laboratorien, welche sich der Kjeldahlschen Methode häufig bedienen, sind verschiedene Zusammenstellungen im Gebrauch²⁾, die es ermöglichen, gleichzeitig eine ganze Reihe von Bestimmungen nebeneinander auszuführen. In Abbildung 39 ist einer der gebräuchlichsten Apparate abgebildet.

Körper mit O:N- oder -N:N-bindungen sind der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl meist erst nach voraufgehender Reduktion dieser Komplexe zu NH_3 zugänglich.

Nach M. Krüger³⁾ ist es empfehlenswert, Nitroso, Nitrokörper und ähnliche, mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren.

Zuweilen gelingt es, durch Zusatz von Phenol, Salizylsäure und anderen leicht nitrierbaren Stoffen in Nitroverbindungen und Nitraten den Stickstoff in Ammoniak umzusetzen⁴⁾.

¹⁾ Auf Fehler, welche durch Alkalität des für die Kühler und Siederöhren benützten Glases in die Bestimmung hineingetragen werden können, haben Jalowetz C. (1904) II, 1068 sowie Schönewald und Bartelt C. (1905) I, 47 aufmerksam gemacht.

²⁾ Ueber spezielle Destillierapparate für das Kjeldahlsche Verfahren vgl. Blanck Ch. Z. 28, 406 (1904). Jos. Schmidt Z. Ang. 20. 2027 (1908).

³⁾ B. 27, 1633 (1894) vgl. auch Flamand und Prager B. 38, 559 (1905).

⁴⁾ v. Asbóth C. 1886, 161.

Bei Platinchloriddoppelsalzen versagen alle Modifikationen der Kjeldahlschen Methode, weil das Platinchlorid leicht Chlor abspaltet, welches einen Teil des Ammoniak in Stickstoff verwandelt.

Über neuere Modifikationen vgl. noch Sørensen und Pedersen, C. (1905) II, 271, Jacob, Z. f. App. 3, 122, Corradi, C. (1908) I, 672.

c) Bestimmung des Stickstoffes nach Will-Varrentrapp.

Beim Schmelzen stickstoffhaltiger Substanzen mit Alkali wird durch freierwerdenden Wasserstoff der Stickstoff in Ammoniak übergeführt.

Will und Varrentrapp benutzen als Alkali den Natronkalk, mit welchem die Substanz gemischt und in einem kurzen Verbrennungsrohr erhitzt wird. Das entweichende Ammoniak wird titrimetrisch bestimmt.

Zur Ausführung benötigt man:

1. ein 55 cm langes an einem Ende zugeschmolzenes Verbrennungsrohr;
2. eine Péligotsche Röhre (s. Abb. 36) oder Will-Varrentrappsche Birne (Abb. 40) oder Absorptionsapparat nach Fresenius (Abb. 41);
3. gepulverten und grobkörnigen Natronkalk, Zucker¹⁾, zehntelnormale Säure und Lauge.

Die im Achatmörser pulverisierte Substanz wird in einem geräumigen Wägegläschen abgewogen (0,2–0,3 g) und in diesem mit 0,3 g Zucker und gepulvertem Natronkalk gut durchgeschüttelt.

Man füllt in das Rohr mittels des Kupfertrichters (s. S. 29) zunächst eine Mischung von 0,3 g Zucker mit 6 g gepulvertem Natronkalk, dann eine 12 cm lange Schicht von grobkörnigem, hierauf 3 cm gepulvertem Natronkalk.



Abbildung 40.



Abbildung 41.

Absorptionsapparate.

Nunmehr läßt man die Substanzmischung folgen, spült das Wägegläschen mit geringen Mengen Natronkalk aus und füllt schließlich das Rohr bis auf wenige Zentimeter vom offenen Ende mit körnigem Natronkalk an. Man verschließt lose mit einem ausgeglühten Asbestpfropf und verbindet das Rohr mittels eines gut schließenden Gummistopfens mit dem Absorptionsapparat.

Letzterer ist mit 25 ccm der zehntelnormalen Säure (aus der Bürette) und etwas Wasser beschickt.

Bei stickstoffreichen Substanzen nimmt man etwa 40 ccm der Säure, da diese immer in großem Überschuß vorhanden sein soll. Man legt das Rohr auf einen kleinen Verbrennungsofen, schiebt zum Schutze des Stopfens eine Asbestplatte über und erhitzt zunächst die vordere Schicht des reinen Natronkalkes zur dunklen Rotglut. Dann wird auch die hintere Schicht des körnigen Natronkalkes erhitzt und nunmehr vorsichtig die Substanz verbrannt. Es soll ein kontinuierlicher, aber nicht zu heftiger Gasstrom entweichen.

Sobald die Entwicklung aufhört, wird das geschlossene Ende des Rohres erhitzt, um durch das daraus entwickelte Kohlendioxyd den Rest des Ammoniaks aus der Röhre zu vertreiben. Die angewandte Menge des Zuckers genügt, um

¹⁾ Der Zucker liefert beim Verbrennen das zum Austreiben des Ammoniaks notwendige Kohlendioxyd.

15 Minuten lang eine kontinuierliche beliebig zu regulierende Gasentwicklung zu erhalten.

Die Bestimmung dauert etwa 30 Minuten. Man versetzt den Inhalt der Absorptionsröhre mit Methylorange und titriert die unverbrauchte Säure mit zehntelnormaler Lauge zurück.

Berechnung s. S. 41.

Die Methode ist für alle Körper brauchbar, welche nicht den Stickstoff an Sauerstoff gebunden haben. Sollten mit dem Ammoniak auch Spuren von alkylierten Ammoniaken entweichen, ist dies nicht von Belang, da sie als einwertige Basen wie Ammoniak berechnet werden können.

Nach A. Goldberg¹⁾ ist die Methode auch für Nitro- und Azoverbindungen brauchbar, wenn man zu dem Natronkalk einen Zusatz von Zinnsulfür macht.

d) Die Methode zur Stickstoffbestimmung nach Dennstedt wird von Herrn Prof. Dennstedt in einem besonderen Abschnitte (S. 80) beschrieben.

Nach v. Konek²⁾ läßt sich der Stickstoff in den verschiedensten Klassen organischer Verbindungen durch Verschmelzen mit Natriumsuperoxyd quantitativ zu Salpetersäure oxydieren, die man dann nach Devarda [C. (1897), II 64] bestimmen kann.

Über die Ermittlung des Stickstoffgehaltes in Amiden, Nitrilen, Harnstoffen, Aminosäuren und Eiweißkörpern mittels alkalischer Hypochloritlösung vgl. Effront B. 37, 4290 (1904).

Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten und Salpetersäureestern: Wohl u. Poppenberg. B. 36, 676 (1903). Debourdeaux, Bl. [3] 31, 1, 3 (1904).

Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten mittels „Nitron“ vgl. Busch B. 38, 861 (1905).

4. Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff

ist von Hempel angegeben worden³⁾ und beruht auf der Verbrennung der organischen Substanz mit Kupferoxyd in einem evakuierten Rohre. Sie eignet sich besonders zur Analyse von Sprengstoffen. Wasser- und Kohlendioxyd werden wie üblich absorbiert, der Stickstoff wird dagegen in ein Meßrohr gesaugt und über Quecksilber aufgefangen.

Nur Kohlenstoff und Stickstoff in derselben Substanzmenge lassen sich nach der Methode von Fritsch⁴⁾ bestimmen, die eine Kombination der Bestimmung von Kohlenstoff nach Messinger auf nassem Wege (s. S. 33) und der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung darstellt. Die Substanz wird also mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat aufgeschlossen. Der als Dioxyd entweichende Kohlenstoff wird absorbiert und im Kolbenrückstand der Stickstoff, bzw. das Ammoniumsulfat wie auf S. 41 angegeben ist bestimmt.

Sollen dagegen Wasserstoff und Stickstoff gleichzeitig in derselben Portion bestimmt werden, so verfährt man nach Gehrenbeck⁵⁾ so, daß man ein beiderseits offenes Verbrennungsrohr wie zu einer Stickstoffbestimmung, jedoch ohne CO₂-entwicklungsmaterial⁶⁾, beschickt und das Rohr am sonst zugeschmolzenen Ende mit einem Gummistopfen verschließt, in dessen Bohrung ein Zweiweghahn steckt. Die eine Gabel desselben ist mit den Trocken-

¹⁾ B. 16, 2547 (1883).

²⁾ Z. Ang. 17, 888 (1904).

³⁾ Fr. 17, 409 (1878).

⁴⁾ A. 294, 79 (1896).

⁵⁾ B. 22, 1695 (1889).

⁶⁾ Also in der auf S. 35 beschriebenen Weise.

flaschen eines Kohlensäureapparates (s. Abb. 32 S. 39) verbunden, die andere mit den Trockenflaschen eines Sauerstoff-, bzw. Luftgasometers (s. Abb. 18, S. 23). Am anderen Ende des Verbrennungsrohres steckt in dem Verschlußstopfen ein gewogenes Chlorkalzium-U-rohr, das mit Hilfe eines Sicherheitschlorkalzium-rohres an den Stickstoff-sammler angeschlossen ist.

Man führt mit Hilfe der Kohlensäure die Stickstoffbestimmung wie üblich aus und nimmt, falls sich das Stickstoffvolumen im Eudiometerrohr nicht mehr vergrößert, das Azotometer ab. Nunmehr leitet man Sauerstoff bis zur völligen Verbrennung der Substanz, später Luft ein und wägt das Chlorkalziumrohr zurück.

Dauer der Analyse 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden.

5. Methoden zur Halogenbestimmung.

Das Halogen läßt sich in organischen Verbindungen in den seltensten Fällen direkt bestimmen.

In wasserlöslichen halogenwasserstoffsäuren Salzen, deren Base mit Salpetersäure und Silbernitrat keine unlöslichen Verbindungen gibt, würde man die Halogenwasserstoffsäure durch Ausfällen mit Silbernitrat ohne weiteres bestimmen können. Säurechloride lassen sich durch verdünnte Laugen umsetzen und auf Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung mit zehntel normalem Silbernitrat titrieren¹⁾.

Gewisse Halogenverbindungen haben ferner die Eigenschaft, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali ihr Halogen quantitativ an dieses abzugeben, andere (z. B. substituierte Säuren) geben unter dem Einfluß von Wasser und Natriumamalgam das Halogen an das Natrium ab²⁾.

Wieder andere — die Jodalkyle — reagieren mit alkoholischer Silbernitratlösung unter Bildung eines Jodsilberdoppelsalzes, das beim Kochen mit Wasser reines Jodsilber zurückläßt (vgl. Zeisels Methoxylbestimmung). Man kann sich dieser Reaktionen in speziellen Fällen zur Bestimmung des Halogens bedienen.

In der Regel ist es aber vorzuziehen bzw. erforderlich, die Substanz vorher aufzuschließen. Hierzu kann eine der im Folgenden beschriebenen Methoden gewählt werden.

a) Bestimmung der Halogene nach Carius.

Die Methode beruht auf der völligen Oxydation der organischen Substanz beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im verschlossenen Glasrohr. Das freigewordene Halogen wird durch zugesetztes Silbernitrat als Halogensilber gebunden und dieses später zur Wägung gebracht.

Zu dieser Methode sind folgende Gegenstände erforderlich:

1. Ein sogenanntes Bombenrohr aus schwer schmelzbarem Glase. Man stellt es in der Weise her, daß man ein (ungebrauchtes) Verbrennungsrohr von mindestens 1 m Länge in dem Gebläse genau in der Mitte stark erhitzt und nach dem Erweichen zu einem nicht zu dünnen Rohre auszieht. (Abb. 42). Man schneidet dieses in der Mitte durch und hat nunmehr zwei Rohre von 50 cm Länge, die wie folgt weiter bearbeitet werden:

¹⁾ H. Meyer. M. 22, 109, 415 (1901).

²⁾ Kekulé. A. Supl. I, 340 (1861).

Man erhitzt das Rohr da, wo die Verengung beginnt (a) zur hellen Rotglut und läßt unter stetem Drehen des Rohres um sich selbst das Glas zusammenfallen.

Dadurch erhält man eine kräftige aus dickwandigem Glase bestehende Kuppe. Der Rest des Röhrchens wird abgeschmolzen.

Man kühle gut in der leuchtenden Flamme ab. Ist der so hergestellte Boden zum Teil entglast, kann er nicht verwendet werden. Man schmilzt in diesem Falle einen Glasstab an, erhitzt das Rohr ein wenig abseits, zieht von neuem aus und versucht wiederum, eine nicht entglaste Kuppe herzustellen. Die



Abbildung 42.
Herstellung eines Bombenrohres.



Abbildung 43.
Substanzröhrchen.

Herstellung einer solchen erfordert einige Übung. Leichter gelingt sie bei Anwendung des (bläulichen) Jenenser Glases.

2. Ein Substanzröhrchen aus schwer schmelzbarem Glasrohr. Man zieht ein Glasrohr von 8 mm Durchmesser (käuflich) an einer Stelle im Gebläse aus, schmilzt zu, schneidet es in einer Länge von 7 cm ab und rundet den abgeschnittenen Rand durch Schmelzen ab (Abb. 43).

Hat man kein 8 mm Kaliglasrohr zur Verfügung, kann man sich das Röhrchen auch durch mehrfaches Ausziehen eines Verbrennungsrohres selbst herstellen.

3. Ein Einfülltrichter von etwa 35 cm Länge. Die Methode, zu diesem Zweck ein ausgezogenes Reagensglas zu nehmen, ist nicht empfehlenswert. Besser eignet sich ein mit einer Allonge versehenes Glasrohr mit Hahn. Die Allonge ist zweimal markiert und zwar da, wo sie 1,5 ccm und 2 ccm Flüssigkeit faßt¹⁾ (Abb. 44).



Abbildung 44.
Einfülltrichter.



Abbildung 45.
Goochiegel.

4. Ein Goochiegel mit Zubehör. Der Boden desselben wird mit langfaserigem aufgeschlemmten Asbest belegt, der vorher ausgeglüht und mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht worden war (Abb. 45).

5. Festes Silbernitrat und halogenfreie, rauchende Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,52. Eine Probe derselben darf bei starker Verdünnung auf Silbernitratzusatz sich nicht trüben.

6. Ein Bombenofen mit eingesetztem Thermometer und ein eiserner Mantel.

Ausführung der Analyse.

Man wägt das Substanzröhrchen leer, bringt mit Hilfe eines schmalen Spatels etwa 0,2 g Substanz hinein und wischt das Röhrchen ab. Dann wägt man wieder.

¹⁾ Nach den Angaben des Verfassers bei den Verein. Fabr. f. Laboratoriumsbedarf Berlin käuflich.

In das getrocknete Bombenrohr (Abb. 42) bringt man zunächst 0,5 g festes Silbernitrat (bei halogenreichen Substanzen bis 1 g), dann setzt man den Trichter ein und füllt — bei geschlossenem Hahn — rauchende Salpetersäure bis zur oberen Marke (2 ccm) ein¹⁾. Nun läßt man durch Öffnen des Hahnes die Säure einfließen, schließt den Hahn wieder und läßt gut abtropfen. Der Trichter wird jetzt so herausgezogen, daß er die Wandungen des Bombenrohres nicht berührt, diese also nicht naß werden. Dann schiebt man das Substanzröhrchen in das geneigte Rohr hinein. Es gleitet bis zu der feucht gewordenen Stelle, wo es haften bleibt. Es ist zweckmäßig, das Röhrchen nicht in die Säure eintauchen zu lassen, da die Dämpfe derselben oft die Substanz angreifen. Man schmilzt vielmehr das schräg gehaltene Rohr im Gebläse zu einer starken Kapillare zu (Abb. 46).



Abb. 46.
Bombenrohr.

Die Herstellung einer solchen Kapillare erfordert eine größere Geschicklichkeit und wird vor Anstellen des Versuchs an einem Stück Verbrennungsrohr eingeübt (Abb. 47).

Man wärmt das Rohrende zunächst in der leuchtenden Flamme vor und schmilzt ein Stück Glasstab an den Rand des Rohres an.

Nun erhitzt man letzteres etwas unterhalb zur Rotglut und zieht es zu einem nicht zu dünnen Rohre aus. Man bricht die Spitze dieses Rohres ab und verfährt nun weiter so, wie es bei der Herstellung des Bodens beschrieben wurde (S. 46), nur mit dem Unterschiede, daß man, bevor die Rohrwände ganz zusammenfallen, eine möglichst dickwandige Kapillare von 2—3 cm Länge auszieht.



Abbildung 47.
Dickwandige Kapillare.

Es ist besonders darauf zu achten, daß 1. das Glas an keiner Stelle, besonders nicht an der Kapillare entglast, da letztere dann unbrauchbar ist, 2. keine Glassplitter in das Rohr hineinfallen und 3. die Salpetersäure nicht bei dem Drehen des Rohres in das Substanzröhrchen einfließt.

Man bestreicht die fertige Kapillare mit der rußenden Flamme und läßt sie so langsam abkühlen. Flüssige Substanzen können in gleicher Weise in einem Röhrchen abgewogen werden. Ist die Substanz leicht flüchtig, so verschließt man das Röhrchen durch einen Glasstöpsel, den man sich aus einem Glasstab von der Stärke des inneren Röhrchens (durch Schmelzen und Aufdrücken auf eine Asbestplatte) herstellt (Abb. 48).



Abb. 48.
Substanz-
röhrchen mit
Stöpsel.

Das erkaltete Rohr wird vom Ruß befreit und mit dem Boden zuerst in den eisernen Schutzmantel gesteckt, soweit, daß es mit der Kapillare noch herausragt, dann das Ganze in den Bombenofen geschoben²⁾.

Man wärmt zunächst vorsichtig mit ganz kleinen Flammen an, vergrößert diese nach einiger Zeit und öffnet sie schließlich ganz, wenn man die Maximalleistung des Ofens kennt oder es in der Hand hat, diesen auf eine Maximaltemperatur einzustellen. Man erhitzt im allgemeinen etwa drei Stunden auf 250°.

¹⁾ F. W. Küster nimmt 18—20 Tropfen. A. 285, 340 (1895).

²⁾ Nach Küster (a. a. O.) sollen die Rohre weniger leicht springen, wenn sie vor dem Einlegen in den Ofen in Filtrierpapier gewickelt werden.

Bei schwerzersetzlichen aromatischen Körpern erhitzt man fünf bis sechs Stunden auf 300° ¹⁾. Die Zeit des Erhitzens kann auch unterbrochen werden, z. B. über Nacht. Unter Umständen ist es dann vorteilhaft, aus dem erkalteten Rohre vor dem Weitererhitzen erst den Druck herauszulassen²⁾. In gleicher Weise verfährt man, wenn die Substanz so schwer zersetzlich ist, daß sie mehrere Tage erhitzt werden muß (z. B. bei halogenierten Antrachinonen).

Das Herausnehmen und Öffnen des erkalteten Rohres ist eine der gefährlichsten Operationen im Bereiche der organischen Arbeiten und hat schon zu zahlreichen Unglücksfällen Anlaß gegeben. Ein Ungeübter lasse sich den Vorgang stets erst von einem Sachverständigen zeigen!!

Man zieht den völlig erkalteten eisernen Mantel aus dem Ofen heraus und sieht zu, ob sich in der Kapillare Flüssigkeit befindet. In diesem Falle zieht man sie zwei oder dreimal durch eine leuchtende Flamme, bis die Flüssigkeit verschwunden ist. Dann hält man die Spitze der Kapillare solange in die Flamme, bis sie sich aufbläht. Unter heftigem Zischen werden die im Rohr komprimierten Gase herausgeschleudert. Man wartet nun ab, bis die Flamme nicht mehr von den ausströmenden Gasen zur Seite geblasen wird. Dann nimmt man das Bombenrohr aus dem Mantel heraus und sieht zu, ob die Substanz auch vollkommen zersetzt ist, d. h. keine Öltröpfchen oder Kristalle, die offenbar organischer Natur sind, unzersetzt zurückblieben. In diesem Falle müßte wieder zugeschmolzen und weiter erhitzt werden³⁾.

Dann stellt man das Rohr in ein Wasserbad und läßt es im siedenden Wasser eine halbe Stunde stehen. Dies bezweckt, die Gase und nitrosen Dämpfe zu vertreiben.

Um den Rohrinhalt ausgießen zu können, muß nunmehr der obere Teil des Rohres abgesprengt werden: Man zieht an der betreffenden Stelle einen kräftigen Feilstrich, wischt denselben sauber aus, legt dann das Rohr unterhalb des Striches an die Tischkante an und drückt eine glühende Glasspitze auf den Feilstrich auf. Hierdurch zieht sich ein Sprung rund um das Rohr herum (eventuell wiederhole man die Prozedur), worauf man die Spitze abheben kann.

Jenenser Glas sprengt sich viel schwerer ab und es liegt hier oft die Gefahr nahe, daß Glassplitter in das Rohr gelangen könnten. In diesem Falle umgibt man das Rohr mit zwei mehrfach aufeinandergelegten Streifen feuchten Filtrierpapiers zu beiden Seiten des Feilstriches und erhitzt den zwischen den Streifen freigebliebenen Teil mit einer kleinen Stichflamme. Das Abspringen tritt dann sicher ein.

Nunmehr spült man sowohl die im abgesprengten Teile befindliche Flüssigkeit, als auch den Rohrinhalt mit destilliertem Wasser in ein geräumiges Becherglas aus. Hierbei vermeide man das Aufschlagen des herausgleitenden Substanzröhrchens auf den Boden des Becherglases, da dieses dadurch zerschlägt wird.

Das Ausspülen des Rohres wird so oft wiederholt, bis alles Halogen-

¹⁾ Nach Küster (a. a. O.) kann man bei Anwendung von weniger Salpetersäure (20 Tropfen) auf $320-340^{\circ}$ erhitzen, bedarf aber dann zur Temperaturmessung eines entsprechenden Thermometers.

²⁾ Siehe den folgenden Absatz.

³⁾ Bei eisenhaltigen Substanzen scheiden sich im Rohre braunrote Körner von Fe_2O_3 aus, bei zinnhaltigen SnO_2 , bei Kali- und Schwefelhaltigen K_2SO_4 usw.

silber daraus entfernt ist. Bei fest ansitzenden Teilchen nehme man einen langen Glasstab mit Gummiring zu Hilfe.

Auch das Wägeröhrchen wird innen und außen gut vom Halogensilber abgespült und dann herausgenommen. Es ist zuweilen durch Bildung von Silbersilikat braun geworden.

Man erhitzt nun das Becherglas auf dem Sandbade eine halbe Stunde lang zum wallenden Sieden, um etwaige Doppelverbindungen von Halogensilber und Silbernitrat zu zersetzen und wägt unterdessen den Gooch tiegel (Abb. 45 S. 46). Dieser ist vorher bei 120° im Luftbade zu trocknen.

Die klare heiße Flüssigkeit wird durch den Tiegel gesaugt, wobei das Halogensilber zurückbleibt, dieses wird mehrfach ausgewaschen, und dann der Tiegel wieder bei 120° etwa eine Stunde (bis zur Gewichtskonstanz) getrocknet.

Sehr zu empfehlen ist ein Gooch tiegel aus Platin, denn abgesehen davon, daß er nicht zerbrechen kann, ist es auch immer ratsam, ihn vor dem Wägen mehrmals durch die nichtleuchtende Flamme zu ziehen. Beim vorzeitigen Einstellen in den Exsikkator sieht man dann gleich an einem Beschlag an der Innenseite des Deckels, daß der Tiegel noch nicht konstant ist.

Der Tiegel ist nach dem definitiven Wägen gleich wieder zur Aufnahme einer zweiten Menge Halogensilber bereit. Der Vorteil desselben bei mehreren Halogenbestimmungen gegenüber dem Filter liegt deshalb auf der Hand.

Allerdings ist die Möglichkeit genommen, das gewogene Halogensilber von etwaigen Glassplittern zu befreien. Bemerkt man solche beim Umrühren des Halogensilbers im Becherglas, so kann man Chlorsilber in Ammoniak lösen, von den Glassplittern quantitativ abfiltrieren und wieder mit Salpetersäure ausfällen.

Brom- oder Jodsilber können eventuell bei sehr kostbaren Substanzen auf ein Filter gebracht und nach dem Wägen durch verdünnte Schwefelsäure und chemisch reines Zink zu schwammigem Silber reduziert werden, welches letzteres dann abdekantiert und in Salpetersäure gelöst wird. Beim Filtrieren bleiben die Glassplitter zurück und können mit dem Filter verascht, gewogen und vom Gewicht des Halogensilbers abgezogen werden. Hat man jedoch genügend Substanz, so ist die Wiederholung der Analyse empfehlenswerter.

Berechnung:

$$\begin{array}{ll} \% \text{ Cl} = \text{gef. Ag Cl} \cdot \frac{35.45}{143.38} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Cl}}{\text{AgCl}} = 39.313 \\ \% \text{ Br} = \text{gef. Ag Br} \cdot \frac{79.96}{187.89} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Br}}{\text{AgBr}} = 62.897 \\ \% \text{ J} = \text{gef. Ag J} \cdot \frac{126.85}{234.78} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{J}}{\text{AgJ}} = 73.263 \end{array}$$

Beispiel:

Brombestimmung im Bibromanthrazen.

Röhrchen a ¹⁾ + Subst.	5.4153	Gooch tiegel nachher	25.0140		
"	leer	5.2171	"	vorher	24.7926
	0.1982	Subst.		0.2214	Ag Br
Gef. % Br	47.54	Ber. f. C ₁₄ H ₈ Br ₂	% Br	47.62.	

¹⁾ Es ist zweckmäßig, die Röhrchen mit einem Diamanten zu signieren, sowohl wegen der Kontrolle des Gewichtes, als auch zum Schutze gegen Verwechslungen bei gleichzeitiger Verarbeitung mehrerer Bestimmungen.

Das Bombenrohr kann, obwohl es bei jeder Analyse verkürzt wird, immer wieder benutzt werden, solange es nicht kürzer als 30 cm ist. Das Substanzröhrchen ist ohne weiteres wieder zu verwenden, auch wenn es sich braun gefärbt hat.

b) Halogenbestimmung nach Liebig.

Bei dem Aufschließen einer halogenhaltigen organischen Substanz mit gebranntem Marmor (Ätzkalk)¹⁾ geht das Halogen quantitativ in Halogenkalzium über. Auf diesem Prinzip beruht die Methode von Liebig. Das in Wasser gelöste Halogenkalzium wird durch Silbernitrat gefällt und als Halogensilber gewogen.

Die Methode hat gegenüber der Cariuschen den Vorteil, daß sie einerseits schneller zum Ziele führt, und andererseits ein Platzen des Schießrohrs und dadurch bedingter Verlust an (ev. kostbarer) Substanz ausgeschlossen ist, ebenso wie die Verunreinigung des Halogensilbers durch Glassplitter.

Diesem Vorteil stehen aber die Nachteile gegenüber, daß die Resultate infolge zwar geringer aber unvermeidlicher Fehlerquellen nicht so scharf wie die nach Carius erhaltenen ausfallen und ferner die Operationen die Tätigkeit des Experimentators während der ganzen Zeit vollkommen in Anspruch nehmen.

1. Den erforderlichen Ätzkalk stellt man sich am besten durch intensives Ausglühen von halogenfreiem Marmor (Kalziumkarbonat) in einer Platinschale dar. Steht absolut halogenfreier Marmor nicht zur Verfügung, so bestimmt man in einem aliquoten Teile des vorhandenen den Halogenegehalt und verwendet eine genau abgewogene Menge desselben zur Analyse. Das Resultat muß dann entsprechend berechnet werden.

Weiter sind erforderlich:

2. Ein dünnes Glasrohr von etwa 10 mm Durchmesser und 35 cm Länge, das an einem Ende zugeschmolzen und am andern rundgeschmolzen ist.
3. Ein Einfülltrichter, der in obiges Glasrohr paßt.
4. Ein Wägegläschen.
5. Ein kurzer Verbrennungsofen von etwa 40 cm Länge.

Die Substanz wird fein pulverisiert und in das Wägegläschen eingewogen (0,15—0,20 g). Das Rohr wird gereinigt und gut getrocknet, dann senkrecht in ein Stativ eingeklemmt, so daß der aufgesetzte Trichter in gut erreichbarer Höhe liegt. Man füllt nun das Rohr, um sein Fassungsvermögen kennen zu lernen, zu drei Viertel mit dem Kalk an, gibt aber den größten Teil in das Wägegläschen zur Substanz zurück, so daß nur noch etwa 3—4 cm zurückbleiben. Man schüttelt die Mischung im Gläschen gut durch und füllt diese durch den Trichter wieder in das Rohr ein. (Abb. 49).

Das Gläschen wird mehrmals mit so geringen Mengen Kalk ausgespült, daß das Rohr nicht zu voll wird. Man stopft den Kalk gelinde mit einem ausgeglühten Asbestpfropfen fest und klopft eine Rinne durch den ganzen Inhalt hindurch; sodann legt man das Rohr auf den Ofen, unverschlossen mit der Rinne nach oben.

Man erhitzt zunächst den vorderen Teil des Rohres und schreitet mit dem Erhitzen langsam gegen das geschlossene Ende desselben vor.

¹⁾ Baeyer (B. 38, 1163 Anm. [1905]) zieht Soda dem gebrannten Marmor vor.

Die Substanz soll sich nur ganz langsam zersetzen; bei zu schnellem Erhitzen kommt es oft vor, daß die Substanz durch Verpuffen einen Teil des Kalkes mit dem Asbestpfropfen aus dem Rohre schleudert! Das Erhitzen dauert etwa eine Stunde und muß bis zur hellen Rotglut verstärkt werden. Dann läßt man völlig erkalten.

Der Rohrinhalt wird nun in ein großes, hohes Becherglas, das etwa 400 ccm Wasser enthält, durch vorsichtiges Beklopfen des Rohres ausgeschüttet. Zurückbleibende Reste werden in Wasser und verdünnter chlorfreier Salpetersäure aufgelöst und ausgespült.

Man setzt weiter zur Hauptmenge tropfenweise Salpetersäure zu, achte sorgfältig darauf, daß durch Verspritzung kein Verlust entsteht, vermeide auch einen Überschuß an Säure und filtriert nach völliger Lösung von der unverbrannten Kohle und dem Asbest ab. Das Filter wird quantitativ ausgewaschen, zweckmäßig gleich mit heißem Wasser. Nach Wegscheider¹⁾ nimmt man zum Auswaschen am besten zunächst eine verdünnte Silbernitratlösung, um die lösende Wirkung des Kalziumnitrats zu verringern.

Das Filtrat wird in der Hitze mit filtrierter Silbernitratlösung ausgefällt.

Man kocht, bis die Lösung klar geworden ist, und filtriert das Halogensilber durch den gewogenen Goochtiiegel (S. 46) ab.

Letzterer wird gründlich ausgewaschen, bei 120° bis zur Gewichtsconstanz (eine Stunde) getrocknet und gewogen.

Berechnung s. Seite 49.

Bei der Bestimmung von Jod in jodhaltigen Substanzen bilden sich geringe Mengen Kalziumjodat, und es scheidet sich dann beim Ansäuern zuweilen etwas Jod aus; man versetzt in diesem Falle vor dem Filtrieren mit etwas Natriumbisulfit, um das freie Jod wieder zu binden.

c) Aufschließung durch Salpeter und Soda oder Ätzkali im Tiegel.

Diese von Volhard²⁾ angegebene Methode gestattet, Halogen in nicht flüchtigen Substanzen schnell und sicher zu bestimmen. Man wägt die Substanz in einem geräumigen Porzellantiegel ab, mischt mit etwa der vierzigfachen Menge eines Gemisches von einem Teil wasserfreier Soda und zwei Teilen Salpeter und erhitzt allmählich bis zum ruhigen Schmelzen.

Bei Substanzen, welche durch konzentrierte Kalilauge in der Hitze gelöst oder zersetzt werden, ist es empfehlenswerter, sie im Nickeltiegel mit diesem Reagens unter Zusatz von Salpeter aufzuschließen. Man dampft die mit Kalilauge übergossene Substanz zur Trockne und trägt den Salpeter vorsichtig in kleinen Mengen ein.

Nach dem völligen Aufschließen löst man den erkalteten Tiegelinhalt in Wasser, säuert erst mit Essigsäure, dann mit Salpetersäure an und kocht zur Entfernung der salpetrigen Säure eine halbe Stunde.

Das Halogenalkali kann mit Silbernitratlösung entweder nach Volhard titrimetrisch oder, wie bei der Cariusschen Methode (S. 45) beschrieben wurde, gravimetrisch bestimmt werden.



Abbildung 49.
Fällung des
Rohres zur Ha-
logenbestim-
mung nach
Liebig.

¹⁾ M. 18, 344 (1897).

²⁾ A. 190, 40 (1878). Fr. 18, 278 (1879).

Da die Schmelzmethode nicht ohne weiteres und für alle Substanzen brauchbar ist, läßt sie sich nur für spezielle Fälle verwenden, z. B. in halogenarmen aber kohlenstoffreichen Materialien, die mindestens 2—3 g erfordern, also für die Cariussche Methode sich nicht eignen.

Die Methode dürfte aber als veraltet angesehen werden, denn sie wird von der folgenden in jeder Weise überholt.

d) Aufschließung durch Natriumsuperoxyd nach Pringsheim¹⁾.

Erforderlich zu dieser Methode sind:

1. ein Stahltiegel mit durchlocthem Deckel und nebenstehender Form (Abb. 50) ($\frac{2}{3}$ natürlicher Größe);
2. ein Eisendraht;
3. halogenfreies Natriumsuperoxyd.

Substanzen mit 75- und mehr Prozenten Kohlenstoff und Wasserstoff bedürfen der 18fachen, solche von 50—75 % Kohlenstoff und Wasserstoff der 16fachen Menge Natriumsuperoxyd. Substanzen mit 25 bis 50 % Kohlenstoff und Wasserstoff mischt man mit dem halben, solche mit weniger Kohlenstoff und Wasserstoff mit dem gleichen Gewicht einer Substanz, die viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, wie Zucker, Naphthalin usw. und verwendet dann wieder die 16- bzw. 18fache Menge Natriumsuperoxyd.

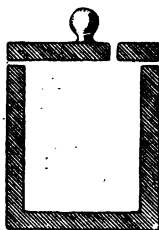


Abbildung 50.
Stahltiegel mit durchlocthem Deckel.

Zur Bestimmung verfährt man in der folgenden Weise:

Die abgewogene Menge Substanz, etwa 0,2 g wird mit der nach den obigen Angaben berechneten Menge Natriumsuperoxyd in einem Stahltiegel (von der oben angegebenen Form und der eineinhalbfachen Größe) gemengt. Der Tiegel wird in eine Porzellanschale gestellt, die soviel kaltes Wasser enthält, daß er bis zur Marke bedeckt ist. Dann wird die Masse durch Einführen eines glühenden Eisendrahtes durch das im Deckel befindliche Loch entzündet. Darauf wird der Tiegel nebst Deckel in das Wasser gelegt, die Schale schnell mit einem Uhrglas bedeckt und so lange erwärmt, bis das Verbrennungsprodukt bis auf einige Kohlenteilchen in Lösung gegangen ist, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß keine Sauerstoffblasen mehr aufsteigen. Dann wird der Tiegel entfernt, gewaschen und die filtrierte Lösung in einen Überschuß von schwefliger Säure gegossen, welche die alkalische Flüssigkeit neutralisiert und die in Freiheit gesetzten Halogensäuren und Persäuren, welche durch zu starke Oxydation entstanden sind, ohne Schwierigkeit zu Halogenwasserstoffsäure reduziert. Darauf wird Salpetersäure zugegeben und die jetzt etwa 500 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit Silbernitrat gefällt. Die Salpetersäure hält das schweflige Silber in Lösung. Nach dem Stehen auf dem Wasserbade wird der zusammengeballte Niederschlag abfiltriert, gewaschen und in der gewöhnlichen Weise gewogen.

e) Gleichzeitige Bestimmung von Chlor und Platin nach Wallach.

In Platindoppelsalzen läßt sich das Chlor nicht nach der Cariusschen Methode bestimmen, da die Platinchlorwasserstoffsäure mit dem Silbernitrat

¹⁾ B. 36, 4244 (1903) und B. 38, 2459 (1905).

reagieren würde. Wallach empfiehlt ¹⁾ folgendes Verfahren, das gleichzeitig zur Bestimmung des Platins dient:

Man wägt die scharf getrocknete Substanz in einer Platinschale ab, löst 0,5—1,0 g Natrium in absolutem Alkohol auf und gibt die Lösung zur Substanz. Dann dampft man den Alkohol größtenteils ein und zündet den Rest in der Schale an. Die verbrannte Masse wird nun über freier Flamme verascht und nach dem Erkalten mit Wasser und verdünnter Salpetersäure extrahiert. Durch Filtrieren kann man das Platin (auf dem Filter) von dem Chlor (im Filtrat) trennen und beide quantitativ bestimmen.

f) Außer den beschriebenen Methoden ist noch eine ganze Reihe weiterer in der Literatur vorhanden, die zur Umgehung der üblichen Carius'schen Methode im Bombenrohr dienen sollen:

Brunner ²⁾ verwendet Permanganat und konzentrierte Persulfatlösung, um Chlor in Freiheit zu setzen. Letzteres wird jodometrisch bestimmt.

Baubigny und Chavanne ³⁾ erhitzen jodhaltige Substanzen mit konzentrierter Schwefelsäure, Silbernitrat und Kaliumbichromat auf 150—170°.

Dittrich ⁴⁾ kocht die Substanz mit angesäuerter Persulfatlösung.

Klobukowski ⁵⁾ verbrennt die Substanz mit Eisenoxyd unter Vorlegen von entwässerter Soda.

Brügelmann ⁶⁾ glüht im Sauerstoffstrom unter Vorlegen von gekörntem Kalk, während Dennstedt bei Chlor und Brom Bleisuperoxyd, bei Jod molekulares Silber vorlegt ⁷⁾.

Vaubel und Scheuer ⁸⁾ zersetzen die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und leiten die entweichende Halogenwasserstoffsäure in Silbernitratlösung.

Über andere Methoden vgl. Sauer ⁹⁾, Claësson ¹⁰⁾, Weidel und von Schmidt ¹¹⁾, Fahlberg und Iles ¹²⁾, Zulkowsky und Lepez ¹³⁾, Longi ¹⁴⁾, Valeur ¹⁵⁾, Petersen ¹⁶⁾ u. Pozzi-Escot ¹⁷⁾, Moir ¹⁸⁾, Stepanow ¹⁹⁾. Einzelne dieser Methoden sind von Sherman ²⁰⁾ einer kritischen Nachprüfung unterzogen worden. (Meyer-Jacobson, Lehrbuch I 1, S. 32.)

Für besonders genaue Analysen oder bei Untersuchung von Stoffen,

¹⁾ Fr. 22, 269 (1883). B. 14, 753 (1881).

²⁾ Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 35, 280 (1897).

³⁾ Compt. rend. 136, 1197 (1903).

⁴⁾ B. 36, 3386 (1903).

⁵⁾ B. 10, 290 (1877).

⁶⁾ Fr. 15, 1 (1876) und 16, 1 (1877).

⁷⁾ Näheres siehe S. 80.

⁸⁾ Ch. Z. 30, 167 (1906). Vgl. hierzu Bianchi C. (1907) I 664.

⁹⁾ Fr. 12, 32 und 178 (1873).

¹⁰⁾ Fr. 22, 177 (1883). B. 19, 1910 (1886), 20, 3065 (1887).

¹¹⁾ B. 10, 1181 (1877).

¹²⁾ B. 11, 1187 (1878).

¹³⁾ M. 5, 587 (1884), 6, 447 (1885).

¹⁴⁾ G. 28, II 247 (1898).

¹⁵⁾ C. r. 129, 1265 (1899). Bl. [3] 23, 82 (1900).

¹⁶⁾ Fr. 42, 406 (1903).

¹⁷⁾ C. (1904), II. 62.

¹⁸⁾ Pr. Ch. S. 22, 261. C. (1907) I, 299. C. (1908) I, 1210.

¹⁹⁾ B. 39, 4056 (1907).

²⁰⁾ Am. Soc. 24, 1100 (1902).

welche nur wenig Halogen enthalten, ist zu beobachten, daß Chlorsilber in Wasser etwas löslich ist. Nach W. Roth¹⁾ löst

1 l Wasser bei 18° 1,5 mg

„ 34° 2,8 „ AgCl.

g) Enthält die Substanz Chlor und Brom, so fällt man beide als Silber-
salz und verdrängt in üblicher Weise das Brom durch einen Chlorstrom²⁾. Ebenso
verfährt man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor und Jod.

Ist Jod und Brom vorhanden, so löst man das gewogene Gemisch
AgBr + AgJ in wenig überschüssiger Natriumthiosulfatlösung, fällt das Silber
mit Schwefelammon und dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ein, glüht schwach
und titriert dann das Jod in der in Wasser aufgelösten Schmelze mit viel über-
schüssiger Eisenchloridlösung und Thiosulfatlösung³⁾.

Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Chlor, Brom
und Jod in organischen Substanzen sind ebenfalls mehrfach⁴⁾ beschrieben
worden.

Der Nachweis und die Bestimmung von Fluor kann nicht durch die
für die übrigen Halogene beschriebenen Methoden erfolgen, da diese meist auf
der Ausscheidung des unlöslichen Silbersalzes beruhen, das Fluorsilber aber
löslich ist⁵⁾.

6. Bestimmung des Schwefels.

*Der Schwefel wird in organischen Verbindungen stets in Form von
schwefelsaurem Barium bestimmt.* Liegt er schon als Schwefelsäure vor — z. B. in
Sulfaten organischer Basen — kann man in den meisten Fällen die wässrige Lösung
derselben direkt nach dem Ansäuern mit Chlorbarium fällen; in allen übrigen
Fällen muß die Substanz zunächst aufgeschlossen werden. Das Aufschließen kann
auf nassem oder trockenem Wege erfolgen, muß aber stets soweit geführt werden,
daß auch wirklich aller Schwefel vollkommen in Schwefelsäure verwandelt ist,
was in manchen Substanzen einige Schwierigkeiten bereitet. Von diesen beiden
Bestimmungsarten grundsätzlich verschieden ist eine dritte, welche sich auf die
Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrome gründet.

Bei dem Schmelzen im offenen Tiegel usw. ist stets auf
den Schwefelgehalt des Leuchtgases Rücksicht zu nehmen
(blinder Versuch!):

a) Aufschließen auf nassem Wege.

1. Methode von Carius.

Diese stets anwendbare Methode beruht auf der völligen Oxydation der
Substanz mittels rauchender Salpetersäure im Bombenrohr und erfordert also
die gleichen Materialien wie sie auf S. 46 für die Halogenbestimmung nach
Carius angeführt sind. Nur das Silbernitrat ist in diesem Falle überflüssig,

¹⁾ Z. Ang. 17, 716 (1904).

²⁾ Fresenius Quant. Analyse, 6. Auflage I, 655.

³⁾ Siehe Lehrbuch v. Miller-Kiliani, 4. Auflage (1900) 463.

⁴⁾ Jannasch, Koelitz, Z. a. Ch. 15, 66, 68 (1897). Baubigny, Chavanne C. r. 136
1197 (1903), 138, 85 (1904). Bl. [3] 31, 396 (1904).

⁵⁾ Eingehendes über die Bestimmung von Fluorverbindungen siehe Vaubel: Phys.
u. chem. Methoden II, S. 34 ff.

falls man nicht eine gemeinsame Bestimmung von Halogen und Schwefel in derselben Substanzmenge ausführen will (siehe später S. 56).

Ein Bombenrohr wird mittels des Einfülltrichters mit 1,5 ccm rauchender Salpetersäure beschickt. Nach vorsichtigem Herausnehmen des Trichters wird das Substanzröhrchen mit der eingewogenen Substanz (etwa 0,2 g) hineingeschoben.

Das Rohr wird nun zu einer Kapillare zugeschmolzen (S. 47) und im Bombenofen mindestens drei Stunden auf annähernd 300° erhitzt.

Nach dem Erkalten wird wieder zunächst die Flüssigkeit aus der Kapillare durch Anwärmen herausgebracht und dann mit größter Vorsicht der Druck herausgelassen. Man überzeuge sich, ob die Substanz auch vollkommen zersetzt ist. Wenn die Substanz keine anorganischen, unlösliche Sulfate bildende Bestandteile enthält, muß der Rohrinhalt eine klare Lösung sein.

Man vertreibt nun zunächst wieder durch Einstellen des Rohres in ein siedendes Wasserbad die braunen Dämpfe, sprengt die Spitze, wie auf S. 48 beschrieben, ab und stellt die Röhre wieder in das Wasserbad zurück.

Da es notwendig ist, die Salpetersäure zu verjagen, um die Bildung von Bariumnitrat einzuschränken, läßt man das Rohr im siedenden Wasserbade, bis sein Inhalt fast verdampft ist.

Der Rest wird quantitativ in ein geräumiges Becherglas gespült. Auch vergesse man nicht, die abgesprengte Spitze auszuspuhlen.

Nachdem man von etwaigen Glassplittern zuvor abfiltriert hat, wird die mit wenig Salzsäure versetzte Lösung zum Sieden erhitzt und mit filtrierter siedender Chlorbariumlösung in nicht zu großem Überschuß ausgefällt. Man hält die Flüssigkeit noch so lange im Sieden, bis sich der Bariumsulfatniederschlag unterhalb der klaren Lösung vollkommen abgesetzt hat.

Wenn möglich lasse man noch über Nacht stehen. Dann dekantiert man durch ein Barytfilter ab, überzeuge sich, daß das Filtrat auch mit Chlorbarium keinen Niederschlag mehr gibt, wechselt dann das Becherglas unter dem Filter und spült das Bariumsulfat auf das Filter. Sollte das Filtrat trübe durchlaufen, wird es nochmals filtriert bis es klar ist. Man wäscht dann mit heißem Wasser so lange aus, bis eine Probe nicht mehr mit Schwefelsäure reagiert.

Das noch feuchte Filter wird herausgenommen, zusammengeklappt und in einem gewogenen Platintiegel bei möglichst niedriger Temperatur verascht.

Eine Reduktion des Bariumsulfats ist dabei nicht zu befürchten. Man glüht dann mit voller Flamme solange, bis der Tiegelinhalt vollkommen weiß ist, hält den Tiegel auch eine kurze Zeit über die Gebläseflamme und läßt ihn im Exsikkator erkalten.

Berechnung:

$$\% \text{ S} = \text{gef. BaSO}_4 \cdot \frac{32.06}{233.46} \cdot \frac{100}{\text{Substanz}}$$

$$\log \text{ des Faktors } \frac{\text{S}}{\text{BaSO}_4} = 13.775.$$

Beispiel:

Bestimmung von Schwefel in Sulfanilsäure:

Röhrchen a + Subst.	5.4241	Tiegel + BaSO ₄	12.4485
" " leer	5.2171	" " leer	12.1704
	0.2070 g Subst.		0.2781 g BaSO ₄

Gef. % S 18.45 Ber. f. C₆H₇NSO₃ % S 18.50.

Sollte durch mitgerissenes Bariumchlorid der Gehalt an Schwefel zu hoch gefunden sein, kann man den Tiegelinhalt mit Wasser und Salzsäure digerieren und so das Chlorbarium extrahieren.

Bei zu niedrig gefundenem Gehalt versuche man das Abrauchen des Tiegelinhalts mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure.

Ist — bei Substanzmangel — die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Halogen in derselben Substanzmenge erwünscht, verfährt man wie bei der Halogenbestimmung, d. h. erhitzt im Rohr mit Salpetersäure und Silbernitrat (S. 45). Das Halogensilber wird durch ein Filter filtriert und Filtrat und Waschwasser gesammelt. Sie enthalten die Schwefelsäure, die nunmehr mit halogenfreiem Bariumnitrat¹⁾ in ganz verdünnter Lösung gefällt wird.

Daß der Schwefel in organischen Substanzen nach Carius nicht vollständig in Schwefelsäure verwandelt wird, ist nur selten beobachtet worden²⁾. Gabriel hatte eine solche Substanz in Händen und mußte zur völligen Oxydation derselben so verfahren, daß er den Rohrinhalt mit Pottasche neutralisierte und verdampfte. Der Rückstand wurde mit Soda und Kaliumchlorat verschmolzen.

In ähnlicher Weise bestimmte Henriques³⁾ den Schwefel in Materialien pflanzlichen Ursprungs, indem er die Substanz in einem kleinen Porzellanschälchen mit rauchender Salpetersäure zerstörte, dann zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Soda und Salpeter verschmolz.

2. Eine weitere Methode, den Schwefel auf nassem Wege zu oxydieren ist von Messinger⁴⁾ angegeben und beruht auf der Zerstörung der Substanz durch Kali und Permanganat in wäßriger Lösung. Die Methode führt jedoch nicht bei allen Substanzen zum Ziel.

3. Schließlich sei noch die Methode von Edinger⁵⁾ erwähnt, welche auf der Oxydation der (nicht flüchtigen) Substanz mittels wäßriger Natrium-superoxydlösung in Platingefäßen basiert.

b) Aufschließen auf trockenem Wege.

1. Oxydation mit Kaliumhydroxyd und Salpeter nach Liebig.

0,2—0,3 g Substanz — bei schwefelarmen Verbindungen entsprechend mehr — werden in einem Silbertiegel mit einer Mischung von acht Teilen Kaliumhydroxyd und einem Teil Kaliumnitrat zusammengeschmolzen und unter Umrühren mit einem Platin oder Silberspatel allmählich stärker erhitzt, bis die Schmelze farblos geworden ist. Man läßt dann erkalten, löst die Schmelze in Wasser, filtriert und fällt im schwach angesäuerten Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

Flüssige Substanzen wägt man im Glaskügelchen ab, und nimmt die Oxydation in einem einerseits zugeschmolzenen Verbrennungsrohr vor.

Die Füllung des Rohres geschieht mit Hilfe des Kupfertrichters in der

¹⁾ Halogenhaltiges Bariumnitrat wird vorher mit Silbernitrat ausgefällt und filtriert.

²⁾ Trzeński. B. 16, 2837 (1883). Gabriel. B. 22, 1154 (1889).

³⁾ Fr. 40, 48 (1901).

⁴⁾ B. 21, 2914 (1888).

⁵⁾ Fr. 34, 362 (1895) und Ch. Z. 19, 2041 (1895) siehe auch Modrakowski, H. 38, 564 (1908).

schon mehrfach beschriebenen Weise (S. 50): Man stellt sich ein Gemisch von entwässerter Soda und Salpeter her, füllt eine kurze Schicht desselben in das Rohr und läßt das Kügelchen mit der Spitze zuerst nachgleiten. Durch Einwerfen eines Glasstäbchens wird das Kügelchen zerbrochen. Dann füllt man das Rohr mit dem Alkaligemisch nahezu an, klopft eine Rinne und erhitzt in der auf S. 50 beschriebenen Weise, an dem vorderen Teil des Rohres beginnend. Erst wenn dieser Teil des Rohres glüht, schreitet man gegen die Substanz vor und verbrennt diese mit aller Vorsicht. Der Inhalt des Rohres wird nach dem Erkalten in Wasser und wenig Salzsäure gelöst und im Filtrat die Schwefelsäure gefällt.

Die Oxydation kann durch Zusatz von Kaliumchlorat zur Schmelze noch verstärkt werden.

Eine im Prinzip ähnliche Methode, die aber nur beschränkt brauchbar ist, besteht darin, daß man die Substanz zunächst mit reinem Alkali erhitzt, dann zwei Volumen Wasser zusetzt und Chlor einleitet. Man vertreibt dann den Überschuß von Chlor durch Erhitzen, säuert an, filtriert und fällt mit Chlorbarium.

Auch durch Glühen der Substanz mit Ätzkalk, welcher mit Kalziumnitratlösung abgelöscht wurde¹⁾, kann der Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert werden; ferner auch durch Quecksilberoxyd²⁾.

Neuere Methoden vgl. Sadtler, C. 1905 II, 1381; Schiff, C. 1906 II, 1519, Fr. 45, 571 (1906); Berry, Chem. N. 94, 188, C. 1906 II, 1870.

2. Oxydation mit Natriumsuperoxyd.

von Koneck hat gezeigt³⁾, daß man mit festem Natriumsuperoxyd den Schwefel quantitativ bestimmen kann. Er verpuffte das Gemisch der schwefelhaltigen Substanz mit Natriumsuperoxyd in der kalorimetrischen Bombe.

Bei vorsichtigem Operieren kann man die Oxydation auch im bedeckten Stahliegel vornehmen in der Weise, wie sie für die Bestimmung von Halogen S. 52 beschrieben wurde.

3. Nach v. Asboth⁴⁾ werden 0,2—0,5 g der Substanz mit genau 10 g kalzinierter Soda und 5 g Natriumsuperoxyd gemischt und die Mischung mittels einer kleinen Flamme erwärmt, so daß der Tiegel von derselben nicht berührt wird. Später erhitzt man stärker, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und das Filtrat mit bromhaltiger Salzsäure bis zum Verschwinden des Bromgeruchs gekocht. Die Lösung ist dann zur Fällung mit Chlorbarium geeignet.

c) Methoden der Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom.

In Verbindungen, welche sich nach der Cariusschen Methode nicht völlig oxydieren lassen und sich auch zu einer Schmelze nicht eignen, bestimmt man den Schwefel zweckmäßig durch Überführung in Kalziumsulfat, indem man die mit reinem Kalk gemischte Substanz in einem einerseits zu einer Spitze ausgezogenen Verbrennungsrohr unter Überleiten eines Sauerstoffstroms erhitzt.

¹⁾ de Koninck und Nihoul. B. 27, Ref. 804 (1894).

²⁾ Russel. Soc. 7. 212 (1854).

³⁾ Z. Ang. 16, 518 (1903).

⁴⁾ Ch. Z. 19, 2040 (1895).

Der Rohrinhalt wird dann in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Chlorbarium gefällt.

1. Nach der Methode von Brügelmann¹⁾ wägt man die Substanz in einem Schiffchen ab und verbrennt im Sauerstoffstrome unter Vorlegung von gekörntem Kalk.

2. Zulkowsky und Lepéz²⁾ verbrennen die Substanz in einem zur Hälfte mit platinierter Quarz gefüllten Rohr im Sauerstoffstrom und absorbieren die Verbrennungsprodukte in einer mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxyd-lösung oder Bromlauge beschickten Vorlage.

3. Dieser Methode ähnlich ist die von Weidel und v. Schmidt angegebene³⁾, welche auf dem Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom in einem zum Teil mit Platinschwamm oder platinierter Asbest gefüllten Rohre beruht.

Dennstedt (S. 79) verbrennt die Substanz ebenfalls im Sauerstoffstrome mit Platin als Kontaksubstanz und fängt das entweichende Schwefeldi- und -trioxyd in mit Bleisuperoxyd oder auch kalzinierter Soda beschickten Schiffchen auf⁴⁾.

Neuere Methoden zur Bestimmung von Schwefel⁵⁾ 1. in Brennstoffen und bituminösen Körpern: Reitlinger, C. (1902) II, 610; Nowicki, C. (1903) II, 1209; Schillbach, Z. Ang. 16, 1080 (1903); Pennock u. Morton, Am. Soc. 25, 1265 (1903); Graefe, Z. Ang. 17, 616 (1904); 2. in Pflanzenmaterial, Eiweißstoffen u. dgl.; Barlow, C. (1904) I, 118; 3. in Leim: Krummacher, C. (1903) II, 1391; 4. in vulkanisiertem Kautschuk und ähnlichen Produkten: Alexander, C. (1904) II, 365; Esch, Ch. Z. 28, 200 (1904); C. (1904) II, 365; Bay, C. r. 146, 333; C. (1908) I, 1085.

7. Bestimmung des Phosphors und Arsens.

Phosphor und Arsen werden durch die gleichen Methoden bestimmt, wie sie für die Schwefelbestimmung gebräuchlich sind.

a) Man zersetzt die phosphor- oder arsenhaltigen Substanzen am sichersten im Bombenrohr nach Carius (siehe S. 46). Wenn die Substanz kein Erdalkali oder Schwermetall enthielt, übersättigt man ohne weiteres mit Ammoniak und Magnesiamixtur. Im andern Falle behandelt man zunächst die verdünnte, salpetersaure Lösung mit Ammoniummolybdat.

Die Methode von Carius versagt zuweilen bei sehr resistenten Substanzen. Man neutralisiert in diesem Falle die salpetersaure Lösung mit Soda, verdampft und schmilzt den Rückstand mit Ätzkali (Methode Liebig, S. 56).

b) Ist die Substanz nicht flüchtig, erhitzt man sie in einem Erlenmeyerkolben mit etwa 5 ccm konzentrierter Salpetersäure⁶⁾ und fügt nach und nach 2—3 g gepulvertes Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Violett-färbung hinzu. Man erhitzt noch so lange, bis keine Stickoxyde mehr entweichen. Dann läßt man erkalten und fügt zur Lösung des Braunsteins tropfenweise 10 % ige Kaliumnitritlösung hinzu, bis die Flüssigkeit vollkommen klar wird.

Man kocht noch einmal auf und versetzt mit Molybdänlösung. Der Molybdänniederschlag wird sehr sorgfältig ausgewaschen und dann wieder in Ammoniak gelöst. Man fällt nunmehr mit Magnesiamixtur.

¹⁾ Fr. 15, 1 (1876) 16, 1 (1877).

²⁾ M. 5, 537. Fr. 24, 613 (1885).

³⁾ B. 10, 1131 (1877).

⁴⁾ Näheres siehe S. 79.

⁵⁾ Aus Meyer-Jacobson, Lehrbuch I¹ 32.

⁶⁾ Marie, C. r. 129, 766 (1899).

Das gefällte Magnesiumammoniumphosphat(arsenat) wird in beiden Fällen durch Glühen in Pyrophosphat(arsenat) verwandelt und als solches gewogen.

Statt dessen kann die Phosphorsäure (Arsensäure) auch durch Titration mit Uranylacetat in saurer Lösung bestimmt werden.

c) Eine seltener angewandte Methode ist die von Messinger¹⁾. Sie beruht auf der Oxydation der Substanz mit Chromsäure und Schwefelsäure in einem Kölbchen mit Rückflußkühler. Diese Arbeitsweise eignet sich ebenfalls zur Bestimmung von Arsen und Antimon und liefert angeblich auch bei solchen Substanzen gute Resultate, welche nach der Cariusschen Methode allein nicht analysiert werden können.

Berechnung:

$$\begin{aligned} \% \text{ P} &= \text{gef. Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \frac{62}{222.7} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{P}_2}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} &= 44\,463. \\ \% \text{ As} &= \text{gef. Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \frac{150}{310.7} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{As}_2}{\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7} &= 68\,372. \end{aligned}$$

8. Bestimmung von Metallen.

Die quantitative Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen richtet sich bei unbekannten Körpern nach den Ergebnissen der qualitativen Analyse, bei bekannten, z. B. synthetisch dargestellten Salzen, nach der Natur des angewandten Metalles.

Zuweilen läßt sich bei löslichen Salzen das Metall durch ein quantitatives Fällungsmittel aus der Lösung niederschlagen, doch ist diese Arbeitsweise wegen der durch den organischen Rest meist hervorgerufenen Komplikationen nicht allgemein brauchbar und zuverlässig. Die Zerstörung dieses organischen Restes ist deshalb in den meisten Fällen vorzuziehen.

a) Allgemeines.

Bei Anwesenheit der flüchtigen Metalle Arsen, Antimon, Kadmium, Quecksilber, Zink, Zinn und anderen zerstört man die organische Verbindung durch Erhitzen derselben mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr. Da diese Methode ganz allgemein und für alle Metalle brauchbar ist, so wendet man sie stets dann an, wenn mehrere Metalle in der Substanz vorhanden sind. In dem mit Wasser verdünnten Rückstande trennt und bestimmt man dann die Metallbestandteile in der Weise, wie es die anorganische Analyse fordert. Arsen und Antimon sind als Säuren gelöst, Kadmium, Quecksilber und Zink als Nitrate. Zinn ist als unlösliche Metazinnsäure vorhanden. Ist Eisen vorhanden, bildet auch dieses z. T. unlösliches Fe_2O_3 .

Ist das Oxyd des Metalls glühbeständig, Sb_2O_3 , CdO , ZnO , Bi_2O_3 , SnO_2 , so dampft man das abgewogene Salz im Tiegel mit rauchender Salpetersäure ein und glüht die zurückbleibende Masse anhaltend, eventuell auf dem Gebläse.

Einzelne nicht flüchtige Metalle, wie Eisen und Mangan, Kobalt und Nickel, Chrom und Aluminium, Kupfer, Magnesium und andere, deren Oxyde beim Glühen an der Luft beständig sind, bestimmt man dadurch, daß man die

¹⁾ B. 21, 2916 (1888).

abgewogene Substanz im Platintiegel vorsichtig verkohlt, einäschert, die Asche mit Salpetersäure durchfeuchtet, letztere abraucht und den Rückstand zuletzt auf dem Gebläse glüht. Die Operation muß mehrmals wiederholt werden.

Man wägt entweder das Oxyd als solches oder reduziert es im Wasserstoffstrom (Kobalt und Nickel) und wägt das Metall.

Enthält die Substanz Halogen, so beschränkt sich die Anwendung dieser Methode nur auf solche Metalle, deren Halogenide nicht zum Teil flüchtig sind¹⁾.

Verbindungen der Metalle, deren Sulfate glühbeständig sind, werden auf Zusatz von reiner destillierter Schwefelsäure verascht und als Sulfate gewogen. Auf diese Weise lassen sich die Alkalien, alkalische Erden und Blei bestimmen.

Die Edelmetalle bleiben beim Veraschen ihrer Verbindungen und Glühen als solche zurück. Halogenhaltige Silbersalze verlangen jedoch eine besondere Bestimmungsmethode (s. S. 62).

b) Spezielles.

1. Bestimmung von Kalzium, Strontium oder Barium.

0,2 bis 0,3 g der organischen Substanz, welche eines der drei obigen Metalle enthält, werden in einem Platintiegel oder auch Porzellantiegel (dessen Deckel dann aber zweckmäßig gesondert gewogen wird) eingewogen und mit drei bis fünf Tropfen reiner destillierter Schwefelsäure durchfeuchtet. Man raucht unter dem Abzug zunächst auf einer Asbestplatte ab, später über einer ganz kleinen, freien Flamme. Da die Masse zuweilen spritzt, ist der Deckel (lose) aufzusetzen.

Wenn keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, wird der Tiegel und der Deckel bis zur Rotglut erhitzt und so lange geglüht, bis der Inhalt rein weiß ist.

Berechnung:

$$\begin{aligned} \% \text{Ca} &= \text{gef. CaSO}_4 \cdot \frac{40}{136.1} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Ca}}{\text{CaSO}_4} &= 46833, \\ \% \text{Sr} &= \text{gef. SrSO}_4 \cdot \frac{87.6}{183.7} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Sr}}{\text{SrSO}_4} &= 67849, \\ \% \text{Ba} &= \text{gef. BaSO}_4 \cdot \frac{137.4}{233.5} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} &= 76977. \end{aligned}$$

Beispiel:

Bestimmung von Kalzium in Kalziumformiat.

Tiegel + Subst.	21.4757	Tiegel + CaSO ₄	21.4855
" leer	21.2136	" leer	21.2136
0.2621 g Subst.		0.2719 g CaSO ₄	
Gef. % Ca	30.51	Ber. f. C ₂ H ₂ O ₄ Ca	% Ca 30.77.

2. Bestimmung von Blei.

Diese geschieht am bequemsten wie oben unter b) 1. für Kalzium angegeben wurde. Die Methode eignet sich auch für den Fall, daß es sich um die Analyse von komplizierten — halogen — schwefel- oder stickstoffhaltigen Bleisalzen handelt.

¹⁾ Siehe Bestimmung des Kupfers S. 63.

Das Bleisulfat darf nicht zu intensiv geglüht werden.

Die Methode von Polis¹⁾ zur Oxydation der in Vitriolöl gelösten oder suspendierten Substanz mittels Permanganat und Bestimmung des Bleis als Sulfat erweist sich im Vergleich mit der erstgenannten Methode zu kompliziert, als daß ihre praktische Anwendung befürwortet werden könnte²⁾.

In dem speziellen Falle, daß es sich um die Analyse solcher schwefelhaltiger Bleisalze handelt, welche mehr als ein Atom Schwefel auf ein Atom Blei enthalten, kann man mit Vorteil die Bleibestimmung mit derjenigen des Schwefels nach Carius vereinigen. Den eventuellen nicht an Blei gebundenen Rest von Schwefelsäure fällt man im Filtrat vom Bleisulfat mit Chlorbaryum.

Berechnung:

$$\% \text{Pb} = \text{gef. PbSO}_4 \cdot \frac{206.9}{303} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Pb}}{\text{PbSO}_4} = 83438.$$

3. Kalium, Natrium und Ammonium.

werden ebenfalls in der Weise bestimmt, daß man die Verbindung in einem hohen Platintiegel mit drei bis fünf Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, besonders vorsichtig und langsam abraucht (eine bis zwei Stunden) und den Rückstand glüht. Das zurückbleibende Pyrosulfat wird durch kurzes Glühen über dem Gebläse in Sulfat verwandelt.

Schmelzendes Alkalisalz umhüllt oft einzelne Kohleteilchen und schützt sie dadurch vor dem Verbrennen. Ist deshalb der Rückstand noch nicht rein weiß, setzt man noch einige Tropfen Schwefelsäure und zwei Tropfen konzentrierter Salpetersäure zu und wiederholt das Abrauchen.

Explosive Kalisalze zersetzt man durch Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure; man dampft dann erst ein und erhitzt langsam zum Glühen³⁾.

Berechnung:

$$\begin{aligned} \% \text{K} &= \text{gef. K}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{78.3}{174.4} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{K}_2}{\text{K}_2\text{SO}_4} &= 65231, \\ \% \text{Na} &= \text{gef. Na}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{46.1}{142.2} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} & \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Na}_2}{\text{Na}_2\text{SO}_4} &= 51092. \end{aligned}$$

Zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes eines Salzes destilliert man dasselbe mit Natronlauge und bestimmt im Destillat das Ammoniak titrimetrisch (s. S. 41 [bei Kjeldahl]), falls man nicht eine Stickstoffbestimmung durch Verbrennung nach Dumas vorzieht.

4. Bestimmung von Silber.

Halogenfreie, nicht explosive Silbersalze, auch solche, die Schwefel und Stickstoff enthalten, hinterlassen beim Glühen metallisches Silber ohne Verlust; die schwefelhaltigen erfordern jedoch, wie Salkowski⁴⁾ gezeigt hat, Erhitzen bis zum Schmelzen.

¹⁾ B. 20, 718 (1887); vergleiche ebenda 19, 1024 (1886).

²⁾ B. 41, 838 (1908).

³⁾ E. Fischer, A. 199, 303 (1879).

⁴⁾ B. 26, 2497 (1893), vgl. auch B. 35, 2050 (1902).

Man wägt also die Substanz in einen Porzellantiegel ein, setzt den gewogenen Deckel auf und verascht über ganz kleiner freier Flamme eine bis zwei Stunden lang. Später glüht man die Kohle weg, erhitzt bei Anwesenheit von schwarzem Schwefelsilber kurze Zeit auf dem Gebläse und wägt das zurückbleibende Silber.

Die Bestimmung von Silber in halogenhaltigen Salzen wird am bequemsten durch Erhitzen mit Salpetersäure im Bombenrohr ausgeführt. Doch ist dafür zu sorgen, daß das Silber stets einen geringen Überschuß an Halogen im Rohr vorfindet, da sonst ein Teil des Silbers als Silikat — besonders beim Erhitzen auf hohe Temperatur — im Glas gebunden werden kann¹⁾.

Man wägt die Silberverbindung in einem Substanzröhrchen (s. S. 46) ab und füllt in das Bombenrohr 2 cem rauchende Salpetersäure. Falls die Substanz auf je ein Atom Halogen ein Atom Silber enthält, gibt man in das Substanzröhrchen nur einige Körnchen reinen Halogenkaliums zu. Ist ein Überschuß von Silber vorhanden, so ist entsprechend mehr zu nehmen. Wenn die Substanz brom- (nicht chlor- und jod-) haltig ist, kann man auch einen Tropfen Brom der Salpetersäure zusetzen. Dieses befördert gleichzeitig die Zersetzung der Substanz.

Man erhitzt die kapillar zugeschmolzene Röhre drei Stunden auf etwa 280° und behandelt sie weiter, wie bei der Halogenbestimmung nach Carius (S. 48) angegeben ist.

Man überzeugt sich vor dem Abfiltrieren des Halogensilbers durch Zugabe eines Tropfens Halogenwasserstoffsäure zur überstehenden, klaren, wässrigen Lösung, ob auch kein Silbernitrat in derselben vorhanden ist. In diesem Falle ist die Analyse nicht einwandfrei. Dasselbe gilt für den Fall, daß etwa das Substanzröhrchen sich beim Erhitzen im Rohre braun gefärbt hatte.

Das Halogensilber muß im Gooch'schen Tiegel sehr lange und intensiv mit heißem Wasser ausgewaschen werden, da man sonst leicht einen zu hohen Gehalt an Silber findet.

Schneller führt die Methode von Dupont und Freundler²⁾ durch Eindampfen der Substanz mit Salpetersäure plus Halogenwasserstoffsäure zum Ziele, da sie nicht länger wie eine bis zwei Stunden Zeit erfordert. Weiter ist noch von Vanino³⁾ eine brauchbare Methode durch Reduktion mit Formaldehyd unter Zusatz von Ätzkali angegeben.

Berechnung:

$$\% \text{ Ag} = \text{gef. AgCl} \cdot \frac{107.9}{143.4} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}} = 87.665,$$

$$\% \text{ Ag} = \text{gef. AgBr} \cdot \frac{107.9}{187.9} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Ag}}{\text{AgBr}} = 75.924.$$

5. Bestimmung von Quecksilber.

Man zerstört entweder die organische Substanz in der bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl beschriebenen Weise mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Kaliumsulfat und Permanganat und titriert dann mit Rhodanlösung⁴⁾, oder man bestimmt das Quecksilber auf nassem Wege als Sulfid durch

¹⁾ F. W. Küster, A. 285, 340 (1895).

²⁾ Manuel opératoire de chimie org. S. 80.

³⁾ B. 31, 1763, 3136 (1898).

⁴⁾ Rupp und Nöll, Ar. 243, 1 (1905).

Fällen in schwachsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und wägt den bei 100° getrockneten Niederschlag. Zu diesem Zwecke schließt man im Schießrohr auf (S. 46) oder man kocht die Substanz einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und leitet Schwefelwasserstoff¹⁾ ein.

Berechnung:

$$\% \text{Hg} = \text{gef. HgS} \cdot \frac{200.3}{232.4} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Hg}}{\text{HgS}} = 93552.$$

Zur Bestimmung des Quecksilbers in stickstoffhaltigen Verbindungen ist nach Schiff²⁾ die völlige Zerstörung der organischen Substanz durch Königswasser erforderlich. Aus der Lösung fällt man das Quecksilber als Calomel durch Erwärmen mit phosphoriger Säure³⁾.

6. Bestimmung von Kupfer.

Die Methode, Kupfer durch Glühen seiner Salze unter Zusatz von Ammoniumnitrat oder reinem Quecksilberoxyd als Oxyd zu bestimmen, ist wenig empfehlenswert, wenn es sich nicht um ganz einfache Verbindungen handelt. Bei halogenhaltigen Kupfersalzen sind Fehlerquellen durch Verflüchtigung von Halogenkupfer nicht ausgeschlossen. Auch verursacht das Ammoniumnitrat oft das Verpuffen des Tiegelinhalts. Empfehlenswert ist bei komplizierten Kupferverbindungen nur die Methode des Abrauchens derselben mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Kupfer bleibt beim Glühen quantitativ als Oxyd zurück. Für nur schwefel- und stickstoffhaltige Kupfersalze läßt sich eine expeditiv Methode auf den Umstand gründen, daß solche beim bloßen Glühen quantitativ in Kupferoxyd übergehen.

Die Brauchbarkeit der Methode, die Substanz mit Schwefel im Wasserstoffstrome abzurauchen und das Kupfer als Sulfür zu wägen, wird von Uhl⁴⁾ bestritten.

Walker⁵⁾ verfährt bei flüchtigen Kupferverbindungen so, daß er sie zuerst im Rooseschen Tiegel durch gelindes Erwärmen im Schwefelwasserstoffstrome zersetzt und später das Kupfer als Sulfür wägt.

Berechnung:

$$\% \text{Cu} = \text{gef. CuO} \cdot \frac{63.6}{79.6} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Cu}}{\text{CuO}} = 90254,$$

$$\% \text{Cu} = \text{gef. Cu}_2\text{S} \cdot \frac{127.2}{159.3} \cdot \frac{100}{\text{Subst.}} \quad \log. \text{ d. Fakt. } \frac{\text{Cu}_2}{\text{Cu}_2\text{S}} = 90238.$$

7. Zur Bestimmung der Edelmetalle (Au, Pt, Pd) glüht man einfach eine abgewogene Menge der Substanz im Porzellantiegel und wägt den Rückstand. Bei Gold- und Platindoppelchloriden⁶⁾ erhitzt man zunächst im bedeckten Tiegel

¹⁾ B. 21, 1501 (1888). G. 23 (2), 533 (1893).

²⁾ A. 316, 247 (1901).

³⁾ B. 30, 2808 (1897).

⁴⁾ B. 23, 2153 (1890).

⁵⁾ B. 22, 3246 (1889).

⁶⁾ Ueber die Bestimmung von Chlor in den Platindoppelchloriden siehe S. 52. Platindoppelsalze müssen vor dem Wägen scharf getrocknet werden. (120—150°).

vorsichtig, damit nicht durch zu heftige Dampfentwicklung Substanzverlust entsteht, glüht dann bei Luftzutritt stärker und wägt das als solches zurückbleibende Edelmetall.

9. Bestimmung des Sauerstoffes.

Die zur Bestimmung des Sauerstoffes vorgeschlagenen Methoden sind leider so wenig brauchbar, daß auf ihre Ausführung bei der Elementarbestimmung organischer Verbindungen fast immer verzichtet wird. In den meisten Fällen ermittelt man den Sauerstoffgehalt durch Berechnung: Es wird der Wert, der nach der Bestimmung aller übrigen Elemente an 100% fehlt, als Sauerstoff in Rechnung gebracht.

Das Prinzip der vorgeschlagenen Methoden besteht darin, daß die zur völligen Oxydation der Substanz erforderliche Menge Sauerstoff bestimmt wird.

v. Baumhauer¹⁾ verbrennt die Substanz mit Kupferoxyd im Stickstoffstrome und entwickelt den zur völligen Oxydation notwendigen Sauerstoff aus einer gewogenen Menge Silberjodat. Der nach der Regenerierung des reduzierten Kupferoxyds noch übrigbleibende Sauerstoff wird von einer besonderen Kupferspirale absorbiert und dann die Menge Wasser bestimmt, welche die oxydierte Spirale im Wasserstoffstrom liefert.

Ladenburg²⁾ erhitzt die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure und Silberjodat im Bombenrohr und berechnet aus dem Verbrauch an Silberjodat (Titration des entstandenen Jods) den Sauerstoffgehalt der Substanz.

Mitscherlich³⁾ verbrennt die Substanz mit Quecksilberoxyd, wägt das entstehende Quecksilber und berechnet daraus unter Anrechnung der in den entstandenen Verbrennungsprodukten enthaltenen Sauerstoffmengen den Gehalt der untersuchten Substanz.

Weitere Methoden sind von Maumené⁴⁾, Strohmeyer⁵⁾, Wanklyn und Frank⁶⁾ und anderen vorgeschlagen.

10. Bestimmung der Asche in organischen Substanzen, eventuell tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.

Man wägt die Substanz in einer Platinschale oder einem Tiegel ab und erhitzt langsam bis zur Verkohlung. Bei dem Wegglühen der Kohle ist Vorsicht geboten. Je niedriger die Temperatur gewählt wird, um so zuverlässiger ist das Ergebnis. Oft gibt mehrstündiges Erhitzen trotz kleiner Flamme einen ganz kohlenreinen Rückstand. Bei hoher Temperatur kann eine Reduktion von Alkali und Verflüchtigen desselben eintreten. Auch sind die Alkalichloride bei zu starkem Erhitzen etwas flüchtig.

Das Verbrennen der Kohle wird durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sehr erleichtert. Man durchfeuchtet die verkohlte Substanz mit 3% igem Wasserstoffsuperoxyd und dampft auf dem Sandbade ein. Beim direkten Er-

¹⁾ Fr. 5, 141 (1866).

²⁾ A. 135, 1 (1865).

³⁾ Fr. 15, 371 (1876).

⁴⁾ J. pr. 84, 185, C. r. 55, 432 (1862).

⁵⁾ A. 117, 247 (1861).

⁶⁾ J. (1863) 700.

hitzen verglimmen dann auch die letzten Kohleteilchen, und es tritt sogleich Gewichtskonstanz ein.

Bei sehr schwer verbrennbarer Kohle empfiehlt es sich, die Asche mit Wasser zu extrahieren und die zurückbleibende Kohle zunächst für sich zu verbrennen. Dann wird der wäßrige Auszug wieder dazugegeben, die Masse eingedampft und wieder geglüht. Bei geräumigen Platinschalen kann man auch die durch einige Tropfen Wasser extrahierte Asche durch Neigung der Schale in Kohle und Salze trennen, das Wasser verjagen und die Stelle der Schale, an der sich die Kohle befindet, mit einer feinen Stichflamme erhitzen.

Tollens und Schuttleworth¹⁾ empfehlen, der Substanz ein abgemessenes Quantum einer Lösung von Kalziumazetat von bekanntem Gehalt zuzusetzen, wodurch ein leichteres Veraschen bewirkt wird. Von einer Lösung, die in 20 ccm 0,2 g CaO enthält, verwenden die Angegebenen 5—6 g als Zusatz zu der zu veraschenden Substanz.

Sehr brauchbar ist auch die Methode, die Substanz in einem geräumigen Platinschiffchen²⁾ abzuwägen, mit diesem in ein kurzes Bajonettrohr zu schieben und im langsamen Sauerstoffstrom bei niedriger Temperatur (bis 800°) zu verglimmen. Man erhält eine reine Asche, die ohne weiteres gewogen werden kann.

Bei Aschebestimmungen in explosiven Substanzen ist es zweckmäßig, das im Platintiegel abgewogene Material mit einer gewogenen Menge geglühten Sandes zu vermischen und dann erst zu veraschen.

Über eine Apparatur zum exakten Veraschen³⁾ vergleiche Tucker, B. 32, 2584 (1899) und Tollens, J. f. Landwirtschaft 47, 199⁴⁾.

11. Bestimmung von Kristallflüssigkeiten.

Als solche kommen hauptsächlich Kristallwasser, -alkohol, -eisessig und -benzol in Frage, natürlich in dem Falle, daß sich die zu analysierende Substanz aus dem betreffenden Lösungsmittel ausgeschieden hat.

Zur Bestimmung der Menge der Kristallflüssigkeit wird die Substanz zunächst an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Einlegen in den Exsikkator, besonders den Vakuumexsikkator, verursacht meistens schon geringe Verwitterung.

Die Bestimmung selbst erfolgt dann durch Erhitzen der Substanz bis zum Austreiben der Flüssigkeit im Trockenschrank. Die Höhe der Temperatur ist von dem Siedepunkt der Kristallflüssigkeit, ihrer Bindung und der Zersetzlichkeit der Substanz abhängig.

Kristallwasserhaltige Substanzen werden im allgemeinen bei 105—110° getrocknet. Bei beträchtlich höherer Temperatur liegt die Gefahr der Abspaltung von eventuellem Anhydridwasser vor. Man überzeugt sich durch mehrfache Wägungen von der Konstanz der Substanz. Ist eine solche bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht zu erreichen, so versucht man die Substanz im Vakuum zu trocknen, d. h. in geeigneten evakuierbaren Gefäßen, die sich erhitzen lassen.

¹⁾ Ch. Z. Repert. 23, 205 (1899). Journal für Landwirtschaft 47, 183.

²⁾ Nach Seibert (Ch. Z. 30, 965 [1906]) ist ein Porzellanschiffchen vorzuziehen.

³⁾ D. R. P. 105053.

⁴⁾ Ferner auch Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden, IV. Auflage, S. 336.

Ein sehr einfacher und wirksamer Apparat ist der von Lassar-Cohn¹⁾ empfohlene (Abb. 51).

Die Substanz wird hierbei in einem Schiffchen abgewogen und in ein Trockenrohr geschoben, welches seinerseits wiederum in einem Luftbade steckt. Man schließt das eine Ende an die Saugpumpe an und legt am andern Ende

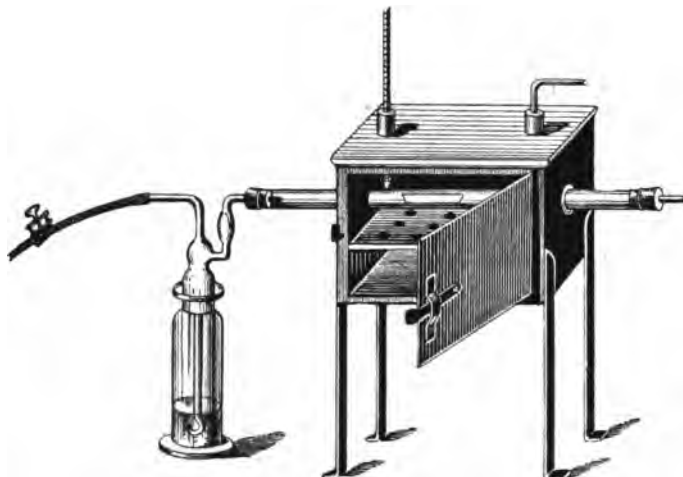


Abbildung 51. Trocknen im Vakuum in der Wärme.

eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure vor, die durch einen Druckschlauch mit Quetschhahn luftdicht verschlossen ist. Ein schwacher Luftstrom befördert das Trocknen sehr.

Läßt sich eine Gewichtskonstanz auch hierdurch ohne Zersetzung der Substanz nicht erreichen, so kann man den Gehalt an Kristallflüssigkeit nur aus den Ergebnissen der Elementaranalyse berechnen.

III. Berechnung der Rohformel einer Verbindung aus den gefundenen Analysenzahlen der Elementarbestandteile.

Wie man den Prozentgehalt einer Verbindung an den in ihr vorhandenen Elementen berechnet, ist schon in dem vorhergehenden Kapitel über „quantitative Bestimmungsmethoden“ am Schlusse jeder gebräuchlichen Methode angegeben worden.

Es erübrigt nun noch, anzugeben, wie man aus diesen Prozentzahlen die Formel der Verbindung ermittelt. Dies ist naturgemäß nur angängig, wenn es sich um eine homogene Substanz handelt und die erhaltenen Zahlen einigermaßen Anspruch auf Genauigkeit haben.

Bei unbekannten Verbindungen führt man die Bestimmungen einzelner Elemente doppelt aus und kann dann auf weitere verzichten, falls das Ergebnis der Kontrollanalyse mit der ersten übereinstimmt. Nur wenn ein hoher Grad von Genauigkeit erzielt und z. B. eine Entscheidung zwischen zwei ähnlich zu-

¹⁾ Arbeitsmethoden. IV. Auflage, S. 273.

sammengesetzten Formen getroffen werden soll, ist es notwendig, eine größere Anzahl gleicher Bestimmungen auszuführen und den Mittelwert der Resultate zu berechnen.

Enthält eine Substanz keinen Sauerstoff und hat man ihre sämtlichen Elementarbestandteile durchanalysiert, so muß die Summe der gefundenen Prozentzahlen gleich 100 sein. Da aber alle analytischen Bestimmungen mit gewissen Fehlern behaftet sind, so wird in den meisten Fällen dieser Wert um mehrere Zehntel Prozente überschritten oder auch die Zahl 100,0 nicht erreicht. Andererseits ist ein an 100,0 sehr nahe kommender Wert der Summe noch kein Beweis für die Richtigkeit der gefundenen Zahlen, da ein Fehler den andern aufheben kann. Der Wasserstoffgehalt wird fast immer etwas zu hoch gefunden (normales Plus 0,2%), da es nicht möglich ist, kleine Mengen von Feuchtigkeit fernzuhalten. Der Kohlenstoffgehalt ist oft um 0,2% zu niedrig, bei stickstoffhaltigen und schwefel- oder halogenhaltigen Verbindungen dagegen leicht etwas zu hoch; Werte, die innerhalb eines Spielraumes von 0,5% liegen, sind noch annehmbar. Auch die Stickstoffzahl fällt in der Regel um 0,2—0,3% zu hoch aus.

Sollten daher bei der Addition oder der späteren Berechnung der Formel sich einige unwesentliche Differenzen ergeben, so sind diese auf solche Fehlergrenzen zurückzuführen und die entsprechenden (normalen) Abweichungen zu berücksichtigen.

Enthält eine Substanz Sauerstoff, so ist ein Kriterium der erhaltenen Zahlen durch Addition nicht möglich, da der Sauerstoff in der Regel nicht quantitativ bestimmt wird. Man setzt dann die bei der Summierung an 100,0 fehlende Menge als Sauerstoffprozente in Rechnung, falls man sich durch die qualitative Analyse von der Abwesenheit sonstiger, nicht quantitativ bestimmter Bestandteile vergewissert hat.

Bei wissenschaftlichen Forschungen dienen die quantitativen Bestimmungen in den meisten Fällen nur als Belege für die vermutete Zusammensetzung oder auch als Beweis für die Reinheit der Verbindung. Man überzeugt sich, daß die durch Analyse gefundenen Werte mit den durch Berechnung erhaltenen, d. h. von der Theorie verlangten übereinstimmen.

Unter diesen Umständen wird dann von der Berechnung der Rohformel abgesehen.

Obige Berechnung des theoretischen Prozentgehaltes einer Verbindung geschieht nach der einfachen Gleichung: $M:A=100:p$, oder: $p = \frac{A}{M} \cdot 100$, wenn M das Molekulargewicht der Verbindung, A die in M enthaltene Menge des Elementes und p der prozentische Gehalt an A ist. Für A kann man auch nA substituieren, wenn A das Atomgewicht des Elementes und n sein Index in der Formel der Verbindung ist.

Aus der Gleichung: $M:n \cdot A=100:p$ ließe sich nun auch umgekehrt, wenn p bekannt, d. h. durch Analyse gefunden ist, der Wert für n bestimmen, falls M , das Molekulargewicht, bekannt, z. B. durch eine Molekulargewichtsbestimmung (s. später) ermittelt wäre.

Ist M dagegen noch fraglich, so läßt sich wenigstens das Verhältnis der Indizes n, n_1, n_2 usw. der Atome in der Verbindung berechnen, indem

$$n = \frac{M}{100} \cdot \frac{p}{A}, \quad n_1 = \frac{M}{100} \cdot \frac{p_1}{A_1}, \quad n_2 = \frac{M}{100} \cdot \frac{p_2}{A_2}, \quad \text{also: } n:n_1:n_2 = \frac{p}{A} : \frac{p_1}{A_1} : \frac{p_2}{A_2} \text{ ist.}$$

Wenn man also die gefundenen Prozentzahlen (p) durch die zugehörigen Atomgewichte (A) der Elemente dividiert, so erhält man den Indizes proportionale Werte.

Diese Werte — meist Brüche — können durch Multiplikation mit einem leicht zu ermittelnden Faktor auf annähernd ganze Zahlen gebracht werden. Ist dies nicht möglich, so entsprechen die gefundenen Prozentzahlen nicht den theoretischen, und es ist entweder die verwendete Substanz nicht rein genug gewesen oder ein Fehler in der Analyse begangen worden.

Der Faktor ist so zu wählen, daß er die kleinstmöglichen ganzen Zahlen ergibt. Man dividiert am einfachsten die Brüche durch den kleinsten derselben und bringt die so erhaltenen Werte, falls möglich, noch durch Multiplizieren mit einer möglichst kleinen Zahl auf ganze Zahlen.

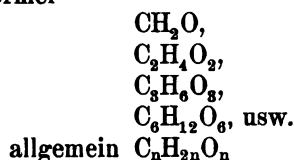
Hat man beispielsweise in einer homogenen organischen Substanz die Abwesenheit von Stickstoff, Halogen, Schwefel, Metallen usw. nachgewiesen und bei der Verbrennung 39,85% C und 6,85% H gefunden, so muß die Substanz $100 - (39,85 + 6,85) = 53,30\%$ Sauerstoff enthalten.

Man dividiert also

$$\begin{array}{rcl} 39,85 & \text{durch} & 12, \\ 6,85 & " & 1^1), \\ 53,30 & " & 16 \end{array}$$

und erhält die Werte 3,32:6,85:3,33, die mit $\frac{1}{3,32}$ multipliziert 1,0:2,06:1,0 ergeben.

Die Indizes von C, H und O stehen also im Verhältnis 1:2:1, und die Verbindung kann die Formel



besitzen, könnte also in diesem Falle Formaldehyd, Essigsäure, Milchsäure, Glucose usw. sein.

Man nennt die Formel (CH_2O) auch empirische oder Bruttoformel der Verbindung. Jedes beliebige Multiplum derselben erfordert einen gleichen Prozentgehalt an den einzelnen Elementen.

Bei komplizierten oder hochmolekularen Verbindungen ist übrigens die Ableitung der empirischen Formel keine zuverlässige, da sich aus den Prozentzahlen bei Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler verschiedene Formeln berechnen lassen. Die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe usw. haben beispielsweise annähernd die gleiche Zusammensetzung oder solche Differenzen in derselben, daß diese innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Widerspricht die empirische Formel dem Gesetze der paaren Atomzahl, so kann die wahre Molekularformel nur ein gerades

¹⁾ Die genaueren Zahlen sind nach den Vorschlägen der von der Deutschen chemischen Gesellschaft für die Festsetzung der Atomgewichte ernannten internationalen Kommission:

C = 12,00	S = 32,06	J = 126,97
H = 1,008	P = 31,0	Na = 23,05
O = 16,00	Cl = 35,45	K = 39,15
N = 14,01	Br = 79,96	Ag = 107,93 usw.

Vielfaches derselben sein. In manchen Fällen läßt sich diese Molekularformel dann ohne weiteres ableiten. So kann der empirischen Formel CH_2 nur die Molekularformel C_2H_4 entsprechen, da jedes andere Multiplum außerhalb der Grenzmöglichkeiten liegt.

Häufig ergibt sich die Molekularformel auch schon aus der Natur der analysierten Verbindung oder der Reaktion, nach welcher die Substanz erhalten wurde. So erklärt es sich, daß eine direkte Bestimmung der Molekulargröße auch bei neuen Verbindungen verhältnismäßig wenig ausgeführt zu werden braucht.

Um jedoch in unsicheren Fällen die wirkliche Anzahl der zum Molekül vereinigten Atome — also die wahre Größe des Atomindex n (vgl. S. 67) in der chemischen Formel — feststellen zu können, bedarf es nicht nur der Ermittlung des Quotienten $\frac{p}{A}$ (vgl. S. 67), sondern auch der Molekulargröße M ; denn, wie dort ermittelt wurde, ist n zu finden aus der Gleichung:

$$n = \frac{M}{100} \cdot \frac{p}{A}.$$

Die Methoden der Bestimmung des Molekulargewichtes werden im dritten Abschnitte dieses Werkes beschrieben werden (S. 82 ff.).

Vereinfachte Elementaranalyse¹⁾

bearbeitet von

Prof. Dr. M. Dennstedt, Hamburg.

(Mit 8 Abbildungen.)

Die Erfahrung lehrt, daß sich jeder, Mineralbestandteile nicht enthaltende, also aschefreie, organische Stoff an der Luft ohne Schwierigkeit vollständig verbrennen läßt. Die Endprodukte sind für stickstofffreie Stoffe schließlich immer Wasser und Kohlenstoffdioxid. Nimmt man die Verbrennung jedoch in einem geschlossenen Apparate, z. B. einem Glasrohre im Luft- oder selbst im Sauerstoffstrome vor, so ist die Verbrennung, auch wenn man die Temperatur bis zur hellen Rotglut steigert, in diesem Sinne niemals vollständig, indem ein mehr oder weniger großer Teil des Kohlenstoffs nur zu Kohlenoxyd verbrennt; man bedarf vielmehr, um die höhere Oxydationstufe sicher zu erreichen, eines Sauerstoffüberträgers (Katalysators).

Als Katalysator für diesen Zweck ist schon lange das Platin erkannt und in Gebrauch, nur war man bisher der Meinung, daß es in langer Schicht und in feinsten Verteilung als Schwamm oder Moor verwendet werden müsse. Beides ist nicht zutreffend, denn da immer nur ein sehr kleiner Teil des Kohlenstoffs der vollständigen Oxydation entgeht und außerdem der Gasstrom im Innern des Rohrs, selbst bei schneller Verbrennung, immer nur verhältnismäßig langsam vorwärtsschreitet, so genügt ein nur wenige Zentimeter langes, das Rohr einigermaßen ausfüllendes Platinblech oder auch zusammengerollter Platindraht.

Hierauf ist die Methode der „vereinfachten Elementaranalyse“ aufgebaut. Zu ihrem Gelingen ist unbedingt nötig, daß die zu verbrennenden Dämpfe, wenn sie an die glühende Kontaksubstanz (Platin) herantreten, in jedem Augenblicke mit so viel Sauerstoff gemischt sind, wie zur völligen Verbrennung erforderlich ist, d. h. in praxi: es muß immer ein Überschuß von Sauerstoff vorhanden sein. Um selbst bei flüchtigen Stoffen Vergasung und Sauerstoffstrom in richtigem Verhältnis sicher aufeinander einstellen zu können, hat man den Sauerstoffstrom geteilt in einen schwachen Vergasungsstrom, der über die zu verbrennende Substanz streicht und in regulierbarer Weise deren Dämpfe mitnimmt, und in den Verbrennungsstrom, der erst unmittelbar vor dem glühenden Platin mit dem Vergasungsstrom zusammentrifft.

Die Verbrennungsprodukte, Wasser und Kohlenstoffdioxid, werden festgehalten in gewogenen Absorptionsapparaten — Chlorkalziumrohr und Natronkalk-

¹⁾ Nach: Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse von M. Dennstedt, Hamburg 1906, Otto Meißners Verlag, 2. Aufl.

apparat — die so eingerichtet sind, daß ihre Füllung für 20—30 Analysen ausreicht. Die Apparate werden schon vor der ersten Verbrennung mit Sauerstoff gefüllt, immer damit gefüllt gehalten und gewogen, so daß das lästige und zeitraubende Verdrängen durch Luft wegfällt.

Stickstoffhaltige Stoffe liefern bei der Verbrennung auch Stickstoffdioxid, das natürlich nicht in die Absorptionsapparate gelangen darf; es wird durch vorgelegtes Bleisuperoxyd¹⁾ als Bleinitrat festgehalten. Hierzu genügt wenig kohlenstofffreies Bleisuperoxyd, das in Porzellanschiffchen in das Rohr eingeführt und angemessen erwärmt wird. Schwefel verbrennt zu Schwefeldi- und -trioxyd; beide hält das Bleisuperoxyd in Gestalt von Bleisulfat zurück, das sich quantitativ extrahieren läßt, so daß man gleichzeitig mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff auch den Schwefel bestimmen kann.

Ähnlich steht es mit den Halogenen. Chlor und Brom, die bei der Verbrennung entweder frei oder als Chlor- und Bromwasserstoff austreten, werden ebenfalls quantitativ vom Bleisuperoxyd festgehalten. Jod entweicht bei der Verbrennung immer in freiem Zustande; es wird zwar nicht von Bleisuperoxyd, wohl aber von molekularem Silber ebenfalls in Porzellanschiffchen absorbiert. Ist die betreffende Substanz stickstoff- und schwefelfrei, so gibt die Gewichtszunahme des Schiffchens unmittelbar die Menge des Jods an; auch Brom und Chlor lassen sich in stickstofffreien Stoffen am leichtesten auf diese Weise bestimmen. Ist jedoch gleichzeitig Stickstoff oder Schwefel oder beides vorhanden, so bildet sich neben dem Halogensilber auch salpetersaures und schwefelsaures Silber; man muß dann das Halogen für die quantitative Bestimmung in noch zu beschreibender Weise extrahieren.

Da die zu verbrennende Substanz mit keinerlei fremden Stoffen in Berührung kommt, so läßt sich mit jeder Analyse, wenn nötig, auch die Aschenbestimmung verbinden.

Der Verbrennungsapparat.

Den für die vereinfachte Elementaranalyse nötigen Apparat zeigt die nachfolgende Abbildung 52²⁾.

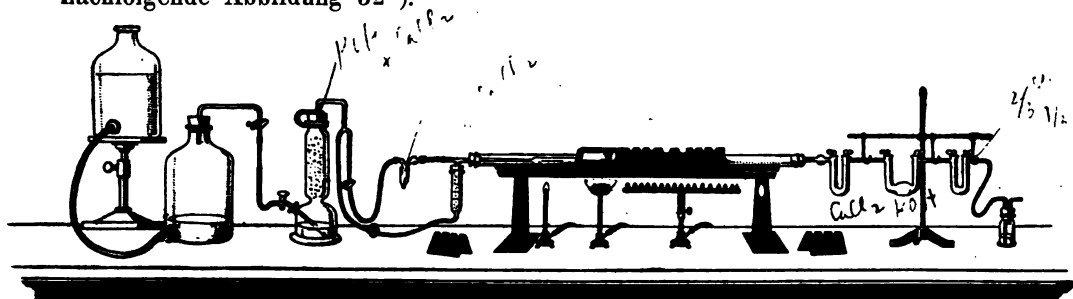


Abbildung 52. Vollständiger Verbrennungsapparat mit doppelter Sauerstoffzuführung.

Das für alle Fälle dienende 86 cm lange und 16—18 mm weite Verbrennungsrrohr liegt auf einem Streifen Asbestpapier in einem 5 cm kürzeren Winkeleisen, das auf zwei 20 cm hohen eisernen Stützen ruht. In seitlichen

¹⁾ M. Dennstedt u. F. Haßler, Fr. 41, 525 (1902).

²⁾ Sämtliche Apparate für die vereinfachte Elementaranalyse sind von der Firma Emil Dittmar & Vierth in Hamburg, Spaldingstr. 148, zu beziehen.

Ausschnitten dieser Stützen liegen noch zwei kürzere und schmalere Winkel-eisen, die zur Aufnahme von eisernen, mit Asbest gefütterten Dächern dienen; mit einem großen (ganzen) Dach von 25 cm Länge und vier kleinen (halben), je etwa 12 cm langen Dächern, läßt sich das Rohr in seiner ganzen Länge genügend überdecken.

Etwa 35 cm vom hinteren Ende des Rohrs — hinten ist die Seite, wo der Sauerstoff eintritt, vorn, wo die Absorptionsapparate angehängt sind — liegt der Katalysator, bestehend aus sechs dünnen, sternartig verschweißten Platinstreifen von ungefähr 6 cm Länge¹⁾. Der Kontaktstern kann mit einem kräftigen, mit Spalt versehenen Bunsen- oder Teklubrenner zur hellen Rotglut erhitzt werden. Diese Flamme wird in folgendem als *Verbrennungsflamme* bezeichnet.

Der vordere Teil des Verbrennungsröhrs wird durch ein verstellbares Flammenrohr mit etwa 20 kaum leuchtenden Flämmchen erwärmt. Indem man in das Verbrennungsröhr ein Thermometer einschiebt, stellt man ein für allemal fest, wie hoch die Flämmchen zu stehen und zu brennen haben, um diesen Teil des Rohrs auf etwa 300—320° zu erwärmen.

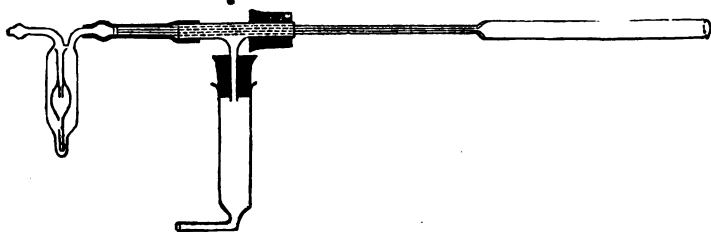


Abbildung 53. Vorrichtung für doppelte Sauerstoffzuführung.

In den hinteren Teil des Rohrs wird mit Hilfe eines gut schließenden Korks oder Gummistopfens die Vorrichtung für die doppelte Sauerstoffzuführung (Abb. 53) eingeschoben.

Sie besteht aus einem Kapillarrohr, das sich an einer Seite zu einem das Verbrennungsröhr fast ausfüllendem, etwa 14 mm weitem Rohr erweitert, das ganze aus schwer schmelzbarem Glase. Der weite Teil dient zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu verbrennenden Substanz.

Über das Kapillarrohr wird ein etwas weiteres T-Röhr geschoben, das auf der einen Seite den Stopfen für das Verbrennungsröhr trägt, auf der anderen Seite wird mit einem kurzen Gummischlauch T-Röhr und Kapillarrohr zusammengehalten und gleichzeitig ein kleiner Blasenähler angehängt. Das abwärts gerichtete Ansatzstück des T-Rohrs trägt ein kurzes Chlorkalziumrohr. Der vordere Rand des Einsatzrohrs muß, wenn es in das Verbrennungsröhr luftdicht eingeführt ist, vorn eben den Kontaktstern berühren.

Blasenähler und Chlorkalziumrohr sind mit dünnen Gummischläuchen durch ein Gabelrohr an einen Trockenturm angeschlossen, wo der zur Verbrennung dienende Sauerstoff erst ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure, dann einen Zylinder mit Natronkalk und Chlorkalzium passiert und so von Kohlensäure befreit und getrocknet wird. Die Gummischläuche sind so lang gewählt, daß man das Einsatzrohr mit Blasenähler und Chlorkalziumrohr bequem in das Verbrennungsröhr ein- und wieder ausführen kann.

Aus Abbildung 54 ist ersichtlich, daß der durch den Blasenähler gehende Sauerstoff durch die Kapillare in den weiteren Teil des Einsatzrohrs über die

¹⁾ Diese „Kontaktsterne“ werden von der Firma W. C. Heraeus in Hanau angefertigt.

dort in einem Porzellanschiffchen befindliche Substanz streicht und deren Dämpfe mitnimmt — Vergasungsstrom —, während der durch das kleine Chlorkalziumrohr gehende Sauerstoff - Verbrennungsstrom — unmittelbar in das Verbrennungsrohr eintritt und sich erst kurz vor dem Kontaktstern mit dem Vergasungsstrom

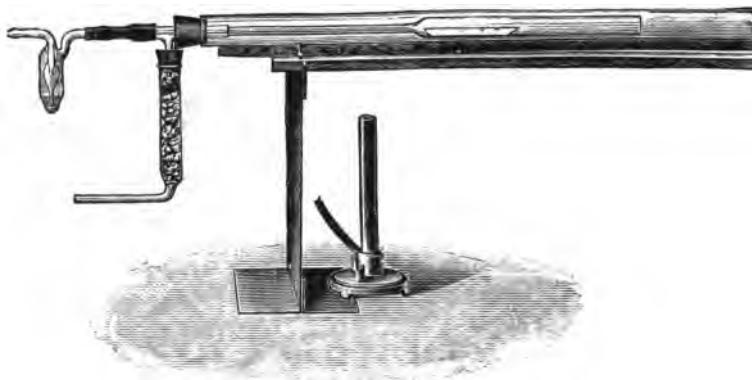


Abbildung 54. Hinterer Teil des Verbrennungsrohrs mit Einsatzrohr und Schiffchen.

vereinigt; beide Ströme lassen sich mit Hülfe fein geschnittener Schraubenquetschhähne auf den Schläuchen genau regeln. Die Vergasung wird durch einen dritten, unter dem hinteren Teile des Rohrs stehenden Teklu- oder Bunsenbrenner — die Vergasungsflamme — bewirkt.

Der für die Verbrennung nötige Sauerstoff, etwa 3—4 Liter für eine Verbrennung, befindet sich in einer, am Boden tubulierten Glasflasche, aus der er mit Hülfe einer gleichen mit Wasser gefüllten, höher zu stellenden Druckflasche herausgedrückt werden kann. An Stelle des zwischen Sauerstoffflasche und Trockenturm eingeschalteten Quetschhahns kann man auch das Knierohr mit Glashahn versehen. Elektrolytisch gewonnener Sauerstoff enthält Wasserstoff und ist ohne weiteres nicht verwendbar.

An das vordere Ende des Verbrennungsrohrs schließen sich die Absorptionsapparate an; zunächst mit gut sitzendem Stopfen das Chlorkalziumrohr, das bei Nichtgebrauch mit eingeriebenen Glasstopfen luftdicht verschließbar ist, damit

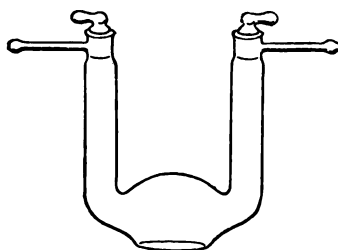


Abbildung 55.
Natronkalkapparat.
(Entenform.)

der einmal eingeleitete Sauerstoff auch bei langem Aufbewahren nicht hinausdiffundieren kann. Daran schließt sich der ebenfalls mit Glasstopfen verschließbare Natronkalkapparat, entweder die sog. „Ente“, wie in Abbildung 55, oder der sog. „Stempel“, wie in Abbildung 56 abgebildet ist. Auf den Natronkalkapparat folgt ein dem Chlorkalziumrohr ähnliches, zu $\frac{2}{8}$ mit Natron-

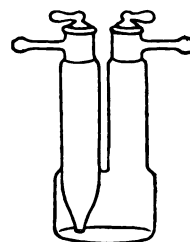


Abbildung 56.
Natronkalkapparat.
(Stempelform.)

kalk, zu $\frac{1}{8}$ mit Chlorkalzium gefülltes U-Rohr. Dieses Rohr nimmt die letzten Spuren Kohlensäure und das bei der Absorption gebildete und etwa mit fortgeführte Wasser auf. Beträgt die Zunahme dieses Rohrs nach einer Verbrennung mehr als 1 Zentigramm, so ist das ein Zeichen, daß der Natronkalk in der „Ente“ oder dem „Stempel“ fast erschöpft ist und daß neu gefüllt werden muß. An das

U-Rohr wird ein mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Palladiumchloridlösung gefülltes Waschfläschchen angeschlossen; eine Trübung dieser Lösung zeigt unvollständige Verbrennung — Kohlenoxyd od. dgl. — an. Die durch die Flüssigkeit tretenden Blasen dienen außerdem zur Beurteilung des Gasstroms.

Abbildung 57 zeigt nochmals den vollständigen, in sehr handlicher Form auf einem tragbaren Gestell aufgebauten Apparat.

1. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Enthält die zu verbrennende Substanz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und etwa auch Sauerstoff, so bleibt der Raum des Rohrs vor dem Kontaktstern leer; ist die Substanz dagegen stickstoffhaltig, so wird ein etwa 14 cm langes, mit 8 bis 10 g Bleisuperoxyd beschicktes Porzellanschiffchen eingeführt und bis auf etwa 8 cm an den Kontaktstern herangeschoben.

Ehe man die Absorptionsapparate anhängt, wird das vorn offene Ver-

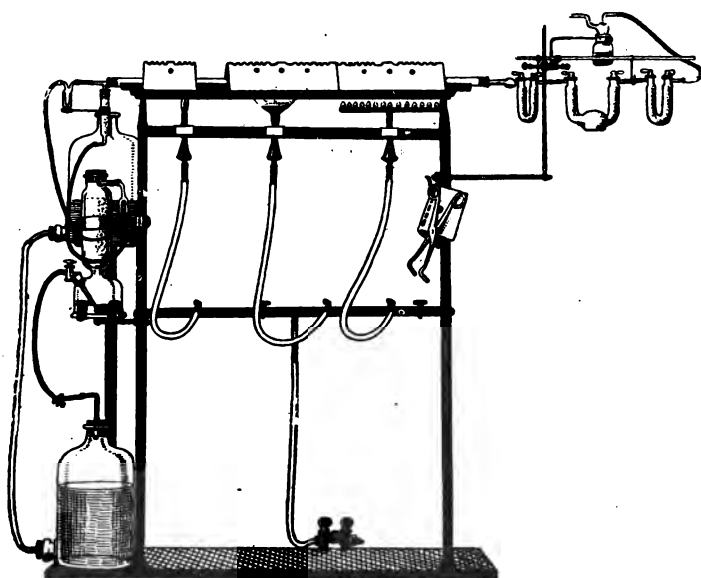


Abbildung 57. Tragbares Universalgestell.

brennungsrohr samt dem eingeschobenen Bleisuperoxyd getrocknet, indem man sämtliche Dächer aufsetzt, das Flammenrohr und die beiden Brenner anzündet, so daß das ganze Rohr auf 200–300° erwärmt wird; erst wenn diese Temperatur erreicht ist, wird ein lebhafter Sauerstoff- oder Luftstrom durch das Rohr geleitet. Das getrocknete Rohr läßt man dann, nachdem man es vorn mit einem beiderseits

offenen Chlorkalziumrohr verschlossen hat, im langsamen Sauerstoffstrom erkalten.

Für die Füllung der Absorptionsapparate ist folgendes zu beachten:

Das gekörnte Chlorkalzium des Handels enthält oft soviel Wasser, daß ein trockner Luftstrom Feuchtigkeit mit fortführt; das Chlorkalzium ist daher kurz vor dem Füllen der Apparate, am besten in einem weiten Reagenzglase, über freier Flamme bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen, zu trocknen und gleich hinterher mit Kohlensäure zu behandeln. Es ist besonders darauf zu achten und von Zeit zu Zeit zu prüfen, daß das an der Vorrichtung für doppelte Sauerstoffzuführung sitzende Chlorkalziumrohr nur ganz trocknes Chlorkalzium enthält. Damit es beim Stehen keine Feuchtigkeit anziehen kann, ist das Verbrennungsrohr immer gut verschlossen aufzubewahren. Umgekehrt ist der käufliche Natronkalk oft zu trocken; er muß beim Erhitzen im Reagenzrohre über freier Flamme reichlich Wasserdämpfe abgeben. Tut er das nicht, so gibt man in den gefüllten Natronkalkapparat mit einer Pipette 1–2 ccm Wasser.

Beim Füllen des Chlorkalziumrohrs und der Natronkalkapparate ist darauf zu achten, daß nichts von dem Inhalt in die Ansatzröhrchen stäubt, indem man von innen einen kleinen Wattepfropf einschiebt, der danach wieder entfernt wird. Der dem Verbrennungsrohr zugewendete ~~Schenkel~~ des Chlorkalziumrohrs wird nur zu drei Viertel gefüllt, man gibt darüber einen Wattepfropf und darauf einige grobe Stücke Chlorkalzium, darüber wieder einen Wattepfropf. Der größte Teil des dampfförmig mitgerissenen Wassers wird von diesen gesondert liegenden Stücken Chlorkalzium festgehalten. Sobald sie anfangen zu zerfließen, werden sie herausgenommen und erneuert, die übrige Füllung hält dann unendlich lange Zeit.

Eine wenig beachtete Fehlerquelle bei der Elementaranalyse liegt in der durch Temperaturschwankungen bewirkten Gewichtsänderung der Absorptionsapparate. Zwar hat die Erfahrung gelehrt, daß man meist dasselbe Gewicht wie nach vollständigem Abkühlen erhält, wenn man etwa eine Stunde nach der Verbrennung wägt, für genauere Analysen ist das Verfahren jedoch nicht zuverlässig genug. Am besten wägt man erst am nächsten Morgen zurück, vorausgesetzt, daß die Apparate über Nacht in einem gleichmäßig temperierten, also im Winter geheizten Zimmer gestanden haben. Vor jeder Wägung werden die Glasstopfen der Apparate zum Ausgleich des etwa verschiedenen Luftdrucks einen Augenblick geöffnet.

Die zu verbrennende Substanz wird in einem dreiteiligen Porzellanschiffchen, das sich in einem sog. „chemischen Schweinchen“ (Abb. 58) befindet, gewogen und darin auch bis zu konstantem Gewichte getrocknet. Flüchtige Flüssigkeiten werden in den üblichen Glaskügelchen, deren kapillarer Schwanz nicht unter 1 mm lichte Weite habe, ebenfalls im „Schweinchen“ abgewogen und am besten in einem gewöhnlichen Porzellanschiffchen in das Einsatzrohr gebracht. Sie müssen dabei schräg gelegt werden, so daß die Flüssigkeit nicht in die aufwärts gerichtete Kapillare treten kann. Die Kapillare braucht nur bei ganz niedrig (unter 40°) siedenden Flüssigkeiten zugeschmolzen zu werden; allerdings darf man sie nicht mit der warmen Hand berühren.

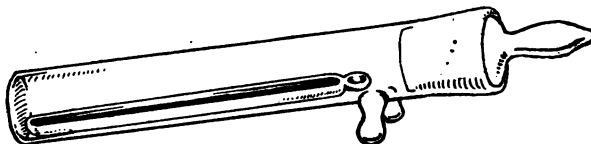


Abbildung 58. Chemisches Schweinchen.

Nachdem das Rohr in geschilderter Weise vorbereitet ist, die Apparate angehängt sind usw., wird die Substanz eingeführt, indem man das innere Rohr herauszieht, das Schiffchen mit der Substanz in das Einsatzrohr bis an den kapillaren Ansatz vorschiebt und die ganze Vorrichtung wieder luftdicht in das Verbrennungsrohr einsetzt. Um zu verhindern, daß sich in dem leeren Raum im Einsatzrohr vor dem Schiffchen ein explosives Gemisch von brennbaren Dämpfen mit Sauerstoff ansammelt, schiebt man vor das Schiffchen einen das Rohr nahezu ausfüllenden Glasstab aus schwer schmelzbarem Glase. Dieser Glasstab hat vorn eine Öse, an der man ihn fassen kann; an der Öse trägt er ein kurzes Bündel sehr dünnen Platindrahts, das sich dann an der Mündung des Einsatzrohrs befindet, also dort, wo während der Verbrennung etwas Sauerstoff aus dem Verbrennungsrohr hineindiffundiert, das Platinbündel dient als Sauerstoffüberträger bei der hier schon einsetzenden Verbrennung.

Um das vordere Ende des Einsatzrohrs schlingt man einen Ring aus

mittelstarkem Platindraht, so daß sich Einsatzrohr und Verbrennungsrohr an dieser der starken Erhitzung ausgesetzten Stelle nicht unmittelbar berühren, dadurch wird ein Festschmelzen verhindert.

Bevor man mit der Verbrennung beginnt, ist das Rohr wie folgt auf dichten Schluß zu prüfen: alle Hähne sind geschlossen, man hebt die Druckflasche des Sauerstoffbehälters etwa 60 cm, öffnet die Hähne zwischen Sauerstoffflasche und Trockenturm, während die Quetschhähne zwischen diesem und dem Verbrennungsrohr noch geschlossen sind; der Gummistopfen des Trockenturms muß dem entstehenden Überdrucke widerstehen, er wird durch eine federnde Messingklammer festgehalten. Durch die Schwefelsäure des Trockenturms treten Gasblasen, hören diese nach kurzer Zeit nicht auf, so befindet sich im Trockenturm bis zu den Quetschhähnen hinter der Gabel eine undichte Stelle, die aufgesucht und beseitigt werden muß.

Hat sich dieser Teil des Apparats als dicht erwiesen, so öffnet man die Quetschhähne zwischen Turm und Verbrennungsrohr derart, daß durch den Schwefelsäurebehälter des Turms etwa eine Blase, durch den Blasenähler ein bis zwei Bläschen in der Sekunde treten.

Ist das Rohr bis zum Chlorkalziumrohr dicht, so müssen die Blasen allmählich spärlicher kommen und nach kurzer Zeit ganz aufhören. Ist das der Fall oder ist eine etwa undichte Stelle aufgefunden und beseitigt, so öffnet man den ersten d. h. dem Verbrennungsrohr zunächst liegenden Hahn des Chlorkalziumrohrs, nach Ausgleich des Drucks d. h. bis durch die Schwefelsäure des Turms keine Blasen mehr treten, den zweiten Hahn des Chlorkalziumrohrs usw. bis zum letzten Hahne des zweiten Natronkalkrohres und öffnet diesen erst, wenn sich der ganze Apparat als dicht erwiesen hat.

Ist die zu verbrennende Substanz sehr flüchtig, so wird die Prüfung auf dichten Schluß vor ihrer Einführung vorgenommen, so daß es später nur noch auf guten Schluß des hinteren Stopfens am Verbrennungsrohr ankommt.

Ehe man die Flammen entzündet, wird der Gasstrom eingestellt. Die Stärke des inneren, also des Vergasungstromes, richtet sich nach der Flüchtigkeit der Substanz; bei sehr flüchtigen Stoffen 5—10 Bläschen im Blasenähler in zehn Sekunden, bei schwerer flüchtigen 10—30 in der gleichen Zeit. Der äußere Verbrennungstrom wird nach den Blasen in dem Palladiumchlortürlfläschchen eingestellt und zwar auf etwa 10—15 Blasen in zehn Sekunden, man scheue sich jedoch nicht, wenn es einmal nötig werden d. h. die Vergasung der Substanz zu stürmisch werden sollte, diesen Strom vorübergehend auf das Doppelte und noch mehr zu verstärken.

Man entzündet die Verbrennungsflamme zuerst niedrig, allmählich steigert man sie so weit, daß bei aufgelegtem kleinen Dach darüber der Kontaktstern zum Glühen kommt; die Flamme schneide zunächst mit dem vorderen Rande des Einsatzrohres ab, ebenso das darüber gestülpte halbe Dach. Dann wird das Flammenrohr entzündet, ein ganzes Dach darüber gelegt und dieser Teil des Rohrs, gleichgültig ob sich Bleisuperoxyd darin befindet oder nicht, auf 300 bis 320° erwärmt. Das vordere Ende des Rohrs bleibt erst noch kalt, um erkennen zu können, ob sich dort Wasser verdichtet. Sobald der Kontaktstern glüht, wird auch die hintere, die Vergasungflamme entzündet, je nach der Flüchtigkeit der Substanz niedriger oder höher und mehr oder weniger weit nach hinten geschoben. Hat man es mit einem sehr niedrig siedenden Stoffe zu tun oder mit einem festen Stoffe von sehr hoher Dampfspannung wie etwa Naphthalin,

so wird die ganz kleine, höchsten 2 cm hohe Flamme bis nahe an den hinteren Stopfen zurückgerückt und einige Zeit beobachtet, ob sich in der Nähe des vorderen Stopfens Wasser kondensiert. Ist das nicht der Fall, so rückt man mit der Vergasungsflamme vorsichtig millimeterweise vor, bis endlich ein Wasseranflug erscheint, dann geht man mit der Vergasungsflamme wieder ein wenig zurück und überläßt die Verbrennung vorerst sich selbst, indem man nur darauf achtet, daß der äußere Sauerstoffstrom, der Verbrennungstrom, genügend stark bleibt. Das erkennt man, indem man die Blasen in Palladiumfläschchen und in der Schwefelsäure des Trockenturms miteinander vergleicht.

Bei lebhaft verlaufender Verbrennung ist der Strom in der Schwefelsäure entsprechend stärker als in der Palladiumlösung, auch in dieser darf er, selbst bei stickstofffreien Stoffen, niemals sehr langsam werden oder gar ganz aufhören. Ist die Substanz weniger leicht flüchtig, so rückt man die Vergasungsflamme vorwärts, immer nur millimeterweise und wartend, ob die Substanz durch Schmelzen, Sichbräunen usw. anzeigt, daß sie sich zersetzt. Ist das der Fall, so macht man mit der Vergasungsflamme halt, sonst rückt man sie vorsichtig weiter vor, aber höchstens bis unter die Stelle, wo Kapillare und Einsatzrohr zusammentreffen, dort läßt man sie stehen. Sieht man nach einiger Zeit, daß die Verbrennung nicht weiterschreitet, so geht man in gleich zu beschreibender Weise mit der Verbrennungsflamme und dem darüberstehenden halben Dach langsam rückwärts, indem man so die Substanz immer mehr einengt. Droht die Zersetzung oder Verflüchtigung der Substanz einmal zu heftig zu werden, so geht man im ersten Stadium mit der Vergasungsflamme, später mit der Verbrennungsflamme wieder zurück, man darf die Vergasungsflamme aber niemals ganz wegnehmen, weil sonst Substanz in die Kapillare zurückdestillieren könnte.

Ein zweites Kriterium, ob die Verbrennung einsetzt und weiterschreitet, hat man in dem Verhalten des Kontaktsterns. Meist glüht dieser bei gewöhnlicher Verbrennung hell auf, oft auch schon das Platindrahtbüschel an dem eingeschobenen Glasstabe; ist das der Fall, so suche man die Vergasung der Substanz so einzurichten, daß es bei diesem hellen Aufglühen bleibt. Erlahmt die Vergasung und damit die Verbrennung, so rückt man, angenommen, daß die Vergasungsflamme schon ihren festen Stand unter der Stelle, wo Kapillare und weiteres Rohr zusammentreffen, erreicht hat, zuerst das Dach über dem Kontaktstern etwas nach hinten und beobachtet, ob die Verbrennung wieder einsetzt; ist das nach einigen Minuten nicht der Fall, so rückt man auch die Verbrennungsflamme 1—2 mm nach hinten und fährt abwechselnd so fort, bis die Substanz schließlich vollständig verdampft oder verkohlt ist; immer bleibt dabei die Flamme 2—3 cm hinter dem hinteren Rande des Dachs und sie darf höchstens so weit zurückgeschoben werden, daß doch immer noch der hintere Teil des Kontaktsterns in heller Rotglut bleibt. Mit den Dächern kann man aber weiter rückwärts gehen, bis schließlich das ganze Einsatzrohr überdeckt ist. Natürlich hat man dafür zu sorgen, daß der vordere Teil des Verbrennungsröhrs durch neu aufgesetzte, halbe Dächer bedeckt bleibt, die man überhaupt aufzusetzen beginnt, sobald sich in der Nähe des Stopfens Wasser kondensiert.

Noch leichter ist der Gang der Verbrennung zu beobachten bei solchen Stoffen, die sich beim Erhitzen erst zersetzen, bräunen und schließlich verkohlen wie z. B. Zucker, Stärke, Weinsäure, Eiweiß u. a. Bei Stoffen, die bei ihrer Zersetzung viel Wasser abspalten, ist ein Aufglühen des Kontaktsterns meist nicht zu bemerken.

Wenn man, namentlich bei schwer flüchtigen hochmolekularen Stoffen, nicht weit genug mit Dach und Verbrennungsflamme zurückgegangen ist, während man von hinten mit der Vergasungsflamme zu stark erhitzt, so können sich im vorderen und oberen Teile des Einsatzrohrs über dem Glasstabe Dämpfe wieder zur Flüssigkeit verdichten, nach unten fließen und hier mit dem heißesten Teile des Rohrs in Berührung kommen. Dann können plötzlich viel brennbare Gase entwickelt werden und es kann zu kleinen Verpuffungen kommen, die an sich zwar ungefährlich sind, wobei aber unverbrannte Gase den Kontaktstern überschreiten; solche Verbrennung ist verloren.

Dieser Verlauf ist aber vollkommen ausgeschlossen und leicht zu vermeiden, wenn durch Verbrennungsflamme und Dach der vordere Teil des Einsatzrohrs so hoch erhitzt wird, daß sich Dämpfe hier nicht verdichten können. Ist die Substanz erst vollständig verkohlt, dann setzt man auch auf die ganz aufgedrehte Vergasungsflamme einen Spalt auf, stülpt auch hinten ein halbes Dach über und glüht, indem man den inneren Gasstrom verstärkt, von hinten nach vorn stark durch; die abgeschiedene Kohle verbrennt mit großer Leichtigkeit. Eine sehr regelmäßige Vergasung namentlich hochsiedender Stoffe erzielt man, wenn man an Stelle der glasierten dreiteilige unglasierte, also poröse Schiffchen verwendet.

Bis zu diesem Augenblicke darf an dem einmal eingestellten inneren Gasstrom nichts geändert werden. Der äußere Gasstrom ist während der ganzen Verbrennung so zu regulieren, daß er im Palladiumfläschchen niemals ins Stocken gerät, man hat immer dafür zu sorgen, daß hier ungefähr 10—15 Blasen in 10 Sekunden durch die Flüssigkeit treten.

Hat man erst einige Übung und Erfahrung, so braucht man, wenn man am Apparat stehen bleibt, nicht mehr als 20—30 Minuten für die eigentliche Verbrennung, der Anfänger wird gut tun, bis er das Verfahren beherrscht, langsamer vorzugehen. Aber auch der Geübte wird meist mehr Zeit brauchen, weil es vorteilhafter ist, die Verbrennung zeitweise sich selbst zu überlassen und anderen Laboratoriumsarbeiten nachzugehen, als die an sich schon kurze Zeit noch weiter abzukürzen.

Ist die letzte Spur Kohle verbrannt, so dreht man die Flammen erst etwas niedriger, dann ganz aus, und läßt im Sauerstoffstrom erkalten. Hat man die Absorptionsapparate abgenommen, so ist das Rohr für eine neue Verbrennung fertig. Behandelt man das Rohr vorsichtig, so kann es über 100 Verbrennungen aushalten.

Man gewöhne sich daran, nach jeder Verbrennung das Schiffchen in seinem „Schweinchen“ zurückzuwägen, denn oft findet man zu seiner Überraschung in den angeblich reinsten „Körpern“ Aschenbestandteile.

Wird bei den Analysen wiederholt zuviel Wasser gefunden, so liegt das gewöhnlich an dem hinteren kleinen Chlorkalziumrohre, dessen Chlorkalzium zu feucht geworden ist; man entleert es, entwässert das Chlorkalzium durch Erhitzen im Reagenzglase über freier Flamme und füllt es von neuem ein. Oft findet man zuviel Wasser, wenn das Verbrennungsrohr und namentlich das vorgelegte Bleisuperoxyd nicht sorgfältig und lange genug getrocknet wurde.

Zeigen sich sonst in den Analysen Fehler und liegen diese in der Verbrennung, so kann man sie durch systematisch fortgesetzte blinde Versuche, d. h. Ausführung aller Operationen, aber ohne Substanz, meist leicht auffinden.

2. Bestimmung von Schwefel.

Die Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen läßt sich in allen Fällen mit der des Wasserstoffs und Kohlenstoffs verbinden, gleichgültig, ob die Substanz stickstoffhaltig ist oder nicht. Der Schwefel verbrennt unter den angegebenen Bedingungen zu Schwefeldi- und -trioxyd. Das erste wird schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig von Bleisuperoxyd in Porzellanschiffchen zurückgehalten. Das Trioxyd bildet dagegen unterhalb 325° mit dem stets vorhandenen Wasser Schwefelsäure und kommt, weil diese an den inneren Wänden des Verbrennungrohres entlang kriecht, nur dann mit dem Bleisuperoxyd genügend in Berührung, wenn der hintere Teil des Bleisuperoxyds so hoch, d. h. über 325° erhitzt wird, daß das Trioxyd bereits absorbiert ist, ehe es mit dem Wasser Schwefelsäure bilden konnte. Wenn das Bleisuperoxyd bei dieser Temperatur auch schon etwas Sauerstoff abzugeben beginnt, so schadet das nichts, weil das Trioxyd auch mit dem Bleioxyd zu Sulfat zusammentritt.

Ist also Schwefel in der zu verbrennenden Substanz vorhanden, so muß das 14 cm lange Schiffchen mit etwa 6 g Bleisuperoxyd dem Kontaktstern etwas näher gerückt werden, nämlich 6—7 statt 8—10 cm. Der Sicherheit wegen fügt man ihm noch ein zweites gewöhnliches Porzellanschiffchen mit etwa 2 g Bleisuperoxyd an.

Das Bleisuperoxyd muß in diesem Falle frei von Sulfat sein, oder man muß, was weniger zu empfehlen ist, in einem blinden Versuche ein für allemal den Gehalt daran feststellen und bei der Berechnung berücksichtigen.

Die Verbrennung wird im übrigen genau so vorgenommen wie bei schwefelfreien Stoffen. Nachdem die Absorptionsapparate abgenommen sind, zieht man die Porzellanschiffchen mit einem vorn zu einem Haken umgebogenen Kupferdrahte vorsichtig heraus, so daß kein Bleisuperoxyd verloren geht, und entleert in ein kleines Becherglas. Die leeren Schiffchen werden dann in entsprechend lange Reagenzgläser getan, mit etwa 5% iger reiner Sodalösung übergossen und einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Man gießt die Sodalösung auf das Bleisuperoxyd in dem Becherglase und spült das Schiffchen in gleicher Weise noch zweimal mit wenig Sodalösung nach, die man ebenfalls in das Becherglas gibt. Man stellt dann das Reagenzglas mindestens eine Stunde auf das siedende Wasserbad, wobei man von Zeit zu Zeit mit einem Glasstabe umrührt und die kleinen Klümpchen zerdrückt. Die ganze Flüssigkeit wird mit-samt dem Bleisuperoxyd in ein Meßgefäß gegossen und nach dem Abkühlen auf 100 ccm aufgefüllt. Da das in der Flüssigkeit suspendierte Bleisuperoxyd, etwa 7—8 g, spezifisches Gewicht etwas über 7, ungefähr den Raum von 1 ccm einnimmt, so läßt man, um genau 100 ccm Flüssigkeit zu haben, aus einer Pipette noch 1 ccm Wasser nachfließen. Man filtriert einen aliquoten Teil, z. B. 95 ccm, ab, indem man die anfangs trübe durchlaufende Flüssigkeit auf das Filter zurückgibt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und bestimmt in bekannter Weise die Schwefelsäure; das Resultat wird auf 100 ccm umgerechnet.

Kontaktstern und Verbrennungrohr können Spuren von Schwefelsäure zurückhalten, es empfiehlt sich daher, beide mit möglichst wenig Wasser zweibis dreimal ab- und auszuspülen und das Spülwasser zu der Hauptflüssigkeit hinzugeben. Auch an dem vorderen Ende des Einsatzrohres findet sich meist ein feiner Anflug von Alkalisulfat; es genügt, die Spitze des Einsatzrohres in einem Reagenzglase einige Male in je einige Kubikzentimeter Wasser zu tauchen, das man danach ebenfalls zu der übrigen Flüssigkeit gießt.

3. Bestimmung von Halogen.

Ist die Substanz stickstofffrei, so kann das von molekularem Silber quantitativ zurückgehaltene Chlor, Brom oder Jod unmittelbar gewogen werden.

Einige Gramm molekulares Silber werden auf zwei gewöhnliche Porzellanschiffchen verteilt, bei 100—110° in den schon Seite 75 abgebildeten Wägegläsern bis zu konstantem Gewichte getrocknet und dann gewogen. Man schiebt die Porzellanschiffchen in den vorderen Teil des Verbrennungrohrs, erhitzt, wie früher das Bleisuperoxyd, mit dem Flammenrohr auf etwa 300° und gibt die Schiffchen nach der Verbrennung in ihre Wägegläser zurück. Die Gewichts Zunahme gibt unmittelbar die Menge des Halogens.

Sind Chlor, Brom und Jod nebeneinander vorhanden, so können sie nach den Regeln der quantitativen Analyse getrennt und bestimmt werden.

Ist die Substanz stickstoffhaltig gewesen, so findet man in dem Silber einen Teil des Stickstoffs als salpetersaures und salpetrigsaures Silber, war sie schwefelhaltig, auch schwefelsaures Silber. In diesen Fällen extrahiert man das vorher nicht gewogene molekulare Silber mit verdünnter Cyankaliumlösung, filtriert, wäscht mit heißem Wasser nach und fällt aus dem Filtrate das Halogensilber unter dem Abzuge mit verdünnter Salpetersäure.

Handelt es sich nur um Chlor oder Brom ev. bei Gegenwart von Schwefel, so wird die Absorption besser mit Bleisuperoxyd vorgenommen, man hat dann nach der Verbrennung den Schwefel als Sulfat, Chlor als Bleichlorid oder Oxychlorid, Brom nur als Oxybromid.¹⁾

Man extrahiert jedoch das Bleisuperoxyd in der schon beschriebenen Weise auf dem Wasserbade dann nicht mit Sodalösung, sondern mit 20%iger natürlich halogen- und schwefelfreier Natronlauge, worin auch Bleioxychlorid und -bromid leicht löslich sind, bringt die Flüssigkeit samt den 8 g Bleisuperoxyd in einen Meßzylinder, füllt nach dem Erkalten auf bestimmtes Volumen auf, filtriert und fällt aus einem aliquoten Teile des Filtrats, nachdem man mit Salpetersäure angesäuert hat, Chlor und Brom mit Silbernitrat aus und rechnet das erhaltene Halogensilber auf die ganze Menge um.

Ist neben Chlor oder Brom auch Schwefel vorhanden gewesen, so wird das alkalische Extrakt in zwei Teile geteilt und in dem einen Chlor und Brom, in dem andern die Schwefelsäure bestimmt.

4. Bestimmung des Stickstoffs.

Für die Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas bedarf es ebenso wenig eines eigentlichen Verbrennungsofens, wie für die Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenstoff, denn man erreicht in dem beschriebenen Gestell mit Hilfe von vier guten Bunsen- oder Teklubrennern genügend hohe Temperatur für die ganze Länge des Verbrennungrohrs.

Abbildung 58 zeigt das schon auf Seite 74 beschriebene tragbare Universalgestell für die Stickstoffbestimmung eingerichtet. Der sonst für die Aufnahme der Absorptionsapparate dienende rechtwinklige Eisenstab trägt jetzt eine Klammer zur Aufnahme des Glasrohrs, aus dem mit Hilfe eines locker daranhängenden verschiebbaren Brenners Kohlensäure zur Verdrängung der Luft aus Natriumbikarbonat entwickelt wird. Die drei vordersten Brenner mit Spalt ge-

¹⁾ Siehe M. Dennstedt u. F. Haßler, Über das Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel für die Halogene. Fr. 42, 421 (1903).

nügen, um zwei Drittel des Rohrs zur Rotglut zu erhitzen, der vierte Brenner, zunächst ohne Spalt, dient zur allmählichen Zersetzung und Vergasung der entweder in einem Kupferschiffchen mit feinem Kupferoxyd versetzten oder mit einem Mischdraht unmittelbar im Rohr selbst mit Kupferoxyd gemischten Substanz.

Indem man mit dieser Flamme mit ihrem Dach allmählich vorwärts schreitet, wird die Substanz verflüchtigt oder zersetzt und ihre über das glühende Kupferoxyd streichenden Dämpfe oder Zersetzungsprodukte verbrannt. Die voll-

ständige Verbrennung der etwa abgeschiedenen Kohle geschieht, indem man die vorderen Brenner etwas rückwärts und auseinander schiebt, bis an den schließlich ganz aufgedrehten und ebenfalls mit Spalt versehenen vierten Brenner heran, so daß auch der ganze hintere Teil des Rohrs ins Glühen kommt. Der entwickelte Stickstoff wird in einem Schiffchen Azotometer, dessen kapillares Zu-

leitungsrohr in besonderer Weise gebogen ist, über Kalilauge aufgesammelt und gemessen. Damit man auch hier nicht dauernd neben dem Apparate zu stehen braucht, ist zwischen Azotometer und Verbrennungsrohr ein Rückschlagventil eingeschaltet, das, selbst wenn die Gasentwicklung einmal erlahmt, ein Zurücksteigen der Kalilauge in das Rohr verhindert.

Nach Beendigung der Operation, d. h. nachdem man das Azotometer abgespannt hat, leitet man durch das noch glühende Rohr noch einige Zeit Luft oder Sauerstoff, bis das reduzierte Kupfer wieder oxydiert ist, das Rohr ist dann, nachdem man den hinteren Teil von Kupferoxyd entleert hat, für eine neue Analyse fertig.

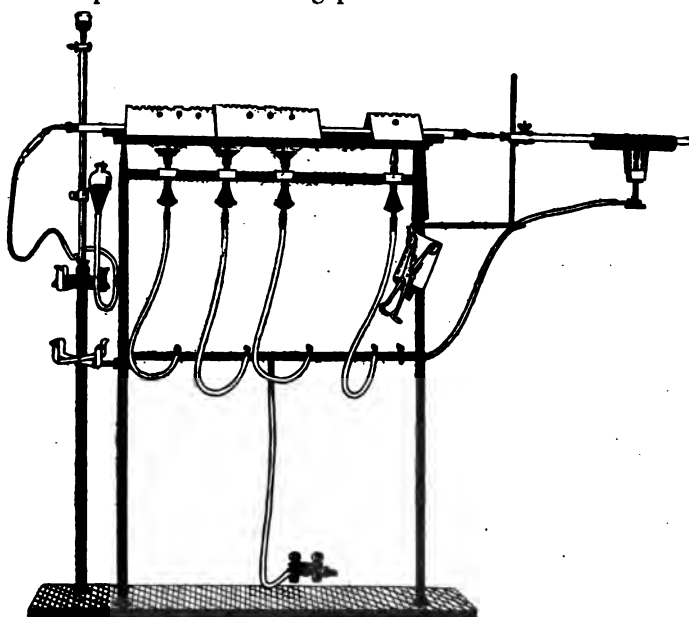


Abbildung 59. Tragbares Universalgestell für Stickstoffbestimmung.

Bestimmung des Molekulargewichtes

bearbeitet von

Prof. Dr. H. Simonis,

Privatdozent an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

(Mit 28 Abbildungen).

Nachdem man bei einer chemischen Verbindung ermittelt hat, aus welchen Elementen sie besteht (qualitative Elementaranalyse) und in welchem Atomverhältnis diese miteinander vereinigt sind (quantitative Elementaranalyse), bedarf es noch der Feststellung, wie groß die Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome ist.

Falls sich demnach nicht schon aus der Art der Darstellung der Substanz die Molekulargröße ergibt, ist auf einem der beiden zu Gebote stehenden Wege — dem chemischen oder physikalischen — die Bestimmung des Molekulargewichtes auszuführen.

A. Chemische Methoden.

Bei der Wahl des chemischen Weges beschränkt man sich darauf, Umwandlungsprodukte der fraglichen Verbindung darzustellen und zu analysieren.

Die Art dieser Umwandlung richtet sich ganz nach der Natur der vorliegenden Verbindung.

1. Ist dieselbe beispielsweise eine Säure und hat man berechtigten Grund, ihre Basizität als bekannt anzunehmen, kann die Analyse eines einfachen Salzes über die Molekulargröße der Säure Aufschluß geben.

Man bevorzugt meist das Silbersalz, weil die Silbersalze einerseits meist schwerlösliche Fällungen darstellen, ferner auch ohne Kristallwasser sich ausscheiden und weil andererseits bei ihnen die Bildung von übersauren oder basischen Salzen nicht zu befürchten ist. Man wägt im allgemeinen etwa 2—3 g der Säure in einem Kölbchen ab, fügt etwa 20 ccm Wasser und einen Überschuß von Ammoniak hinzu. Dann kocht man die klare Lösung, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist und die Lösung nahezu neutral reagiert. Man kühlt ab, fügt Silbernitrat im Überschuß hinzu und filtriert den Niederschlag möglichst schnell ab. Er wird entweder auf dem Filter im braunen Vakuumexsikkator getrocknet oder bei leicht zersetzlichen Salzen auf eine gesäuberte glatte Tonplatte gestrichen und vom Ton für die Analyse vorsichtig abgelöst.

Die Methoden zur Bestimmung des Silbers in organischen Silbersalzen sind S. 61 beschrieben worden.

Berechnung: Ist M das Molekulargewicht einer einbasischen Säure

und hat man bei der Analyse ihres Silbersalzes p % Silber gefunden, läßt sich M berechnen nach der Formel:

$$\frac{M - 1 + 108}{108} = \frac{100}{p}.$$

Bei zweibasischen Säuren würde die Gleichung lauten:

$$\frac{M - 2 + 216}{216} = \frac{100}{p}, \text{ und allgemein } \frac{M - n + n \cdot 108}{n \cdot 108} = \frac{100}{p},$$

wenn die Säure n -basisch ist und es sich um die neutralen Silbersalze handelt, welche beispielsweise mittels überschüssigem Silbernitrat oder aus der freien Säure mit überschüssigem Silberoxyd bzw. Silberkarbonat dargestellt wurden.

In zweifelhaften Fällen muß die Basizität der Säure durch geeignete Methoden — Titration, Bestimmung der Leitfähigkeit u. a.¹⁾ — festgestellt werden.

Beispiel: Phthalsäure (zweibasisch).

Die Silberbestimmung im phthalsauren Silber ergab: 56.61 % Ag.

Das Mol. Gew. der Säure ist demnach

$$M = \frac{100 \cdot 2 \cdot 108}{56.61} + 2 - 2 \cdot 108 = 168.$$

Gef. Mol. Gew. 168 Ber. f. $C_8H_6O_4$ 166.

2. Ist die Verbindung eine Base, so kann man sich in ähnlicher Weise der Salzbildung bedienen, um die wahrscheinliche Molekulargröße zu erkennen.

Am gebräuchlichsten ist die Darstellung des Chlorhydrates, dessen Chlorgehalt (p) dann bestimmt wird. Auch hier muß in zweifelhaften Fällen die Acidität der Base, d. h. die Anzahl der eingetretenen Salzsäuremoleküle, ermittelt werden.

Im einfachsten Falle würde sich das Molekulargewicht M nach der Formel

$$\frac{M + 36,5}{35,5} = \frac{100}{p}$$

berechnen lassen.

Da die Chlorhydrate sich infolge ihrer großen Löslichkeit oft schlecht isolieren lassen, eignen sich ihre schwerlöslichen Platinchloriddoppelverbindungen, die nach dem Typus des Platinsalmiaks zusammengesetzt sind, im allgemeinen besser.

Man löst die Base in einer geringen Menge Wasser und konzentrierter Salzsäure (1:1) auf, so daß eben Lösung eintritt, erhitzt und fügt Platinchloridlösung im geringen Überschuß zu. Dann läßt man erkalten und filtriert den gelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig angesäuertem Wasser aus und streicht ihn auf gesäuberten Ton oder trocknet über Ätzkali im Exsikkator.

Man bestimmt in diesem Falle den Gehalt p an Platin durch Veraschen.

$$\frac{(M + 36,5) 2 + 336,8}{194,8} = \frac{100}{p},$$

oder den Gehalt an Platin und Chlor nach Wallach (S. 52).

¹⁾ S. das betr. Kap.

Beispiel: Anilin.

Die Platinbestimmung im Platindoppelsalz ergab: 32.9 % Pt.

Das Mol. Gew. der Base ist demnach

$$M = \frac{100 \cdot 194,8}{2 \cdot 32,9} - \frac{336,8}{2} = 36,5 \text{ d. i. 91.}$$

Gef. Mol. Gew. 91 Ber. f. C_6H_7N 93.

3. Ist die Substanz indifferent, also zur Salzbildung nicht befähigt, so kann man versuchen, sie derart zu halogenieren oder zu nitrieren, daß möglichst nur ein Wasserstoff durch Halogen oder die Nitrogruppe ersetzt wird. Ob der erhaltene Körper wirklich ein Monosubstitutionsprodukt ist, läßt sich mit Bestimmtheit jedoch nicht feststellen. Die Berechnung des Chlorids nach der Gleichung

$$\frac{M - 1 + 35,5}{35,5} = \frac{100}{p}$$

hat also nur bedingten Wert und es läßt sich aus ihr nur ein Minimalwert der Molekulargröße ableiten. Das Gleiche gilt für den Fall, daß die Substanz schon vor der eventuellen Substitution halogen- oder stickstoff- oder schwefel- usw. haltig war und man Grund hatte anzunehmen, daß von diesen nur eine ganz bestimmte Anzahl (1 oder 2 usw.) Atome vorhanden sein können. In diesem Falle läßt sich wiederum aus der gefundenen Prozentzahl p und dem Atomgewicht A des anwesenden Elementes die wahrscheinliche Molekularformel

$$M = \frac{A}{p} \cdot 100 \text{ bzw. } \frac{n \cdot A \cdot 100}{p} \text{ usw.}$$

berechnen.

Bei Ketonen und Aldehyden kann man deren Oxime auf den Stickstoffgehalt untersuchen und aus den gefundenen Prozentsen die Molekulargröße berechnen, falls die Anzahl der Carbonylgruppen bekannt war; bei Alkoholen analysiert man einen Mineralsäure-Ester oder auch ein Urethan; bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen das Chlorjodadditionsprodukt u. a. m. Allgemein wird man sich also im gegebenen Falle eines solchen Derivates der Verbindung bedienen, welches ein bisher nicht vorhandenes Element aufweist.

Zuweilen leistet statt des Elementes auch ein bestimmbares Radikal (Acyl, Alkyl usw.) den gleichen Dienst.

B. Physikalische Methoden.

Während durch die bisher beschriebenen chemischen Methoden eine einwandfreie Bestimmung der Molekulargröße nicht geliefert werden kann, da sie bisweilen die Wahl zwischen der gefundenen Zahl und einem Multiplum derselben lassen, ergeben die physikalischen Methoden den betreffenden Wert direkt, wenn auch meist weniger genau. Letztere gründen sich auf die Beziehungen, welche zwischen dem Molekulargewicht der Verbindung einerseits und gewissen physikalischen Eigenschaften derselben andererseits bestehen.

Man kann die Bestimmung systematisch in drei Kapiteln anordnen:

- I. Die Substanz ist ein Gas;
 II. die Substanz ist flüssig oder fest, aber unzersetzt vergasbar, oder sie ist
 III. unverändert in einem einfachen Lösungsmittel löslich.

Ist die Substanz weder vergasbar, noch löslich, so ist die Bestimmung des Molekulargewichtes auf physikalischem Wege nicht ausführbar. (Beispiele: Polyosen, Eiweiß u. a.)

I. Die Substanz ist ein Gas.

In diesem Falle hat man nur nötig, das spezifische Gewicht des Gases zu ermitteln, z. B. ein gewisses Quantum desselben zu wägen und Druck und Temperatur desselben festzustellen.

Da nach der Avogadro'schen Regel in gleichen Räumen von Gasen unter den gleichen Bedingungen gleichviele Moleküle vorhanden sind, so müssen sich die Volumgewichte bei 0° und 760 mm wie die Molekulargewichte verhalten, also das Gewicht eines gewissen reduzierten Volumens des Gases zu dessen Molekulargewicht wie das Gewicht des gleichen (reduzierten) Volumens eines bekannten Einheitsgases zu dessen Molekulargewicht.

Die Reduktion des abgelesenen Volumens auf normale Bedingungen geschieht mittels der Formel

$$V_r = V_a \cdot \frac{273}{(273 + t)} \cdot \frac{(b-w)}{760}$$

wo t die Temperatur des Gases, b der herrschende Barometerdruck und w die Tension der Absperflüssigkeit bei t° bedeutet.

Wiegt dieses Quantum g gramm, so ist das Molekulargewicht x des Gases zu berechnen nach der Gleichung:

$$g : \frac{0,0896 \cdot V_r}{1000} = x : 2,02.$$

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen wird in den organischen Laboratorien nur selten erfordert und kann daher übergangen werden. Falls dasselbe auf Wasserstoff bezogen ist (D_H), hat das Molekulargewicht M den Wert $D_H \cdot 2,02$; wird es auf Luft bezogen (D_L), so ist $M = D_L \cdot 28,95$.

II. Die Substanz ist flüssig oder fest, aber unzersetzt vergasbar.

Methoden der Dampfdichtebestimmung.

Bei diesen sogenannten vaporimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen ist es erforderlich, die Substanz auf eine solche Temperatur zu bringen, daß sie sich im vollkommenen Gaszustand befindet. Im allgemeinen genügen hierzu 20–30 Grade über ihrem Siedepunkt.

Von den zahlreichen vorgeschlagenen Methoden der Dampfdichtebestimmung gelangen heute für die Zwecke organisch-chemischer Untersuchungen nur wenige noch zur Anwendung.

Im folgenden sollen die klassischen Methoden von Dumas und von Gay-Lussac — letztere in der von A. W. Hofmann abgeänderten Form — sowie das jetzt meist angewandte Luftverdrängungsverfahren von V. und C. Meyer eingehender beschrieben werden.

Man bestimmt bei diesen entweder das Volumen einer abgewogenen Menge der Substanz in Gasform, sowie dessen Druck und Temperatur (Methode von Hofmann, V. Meyer u. a.) oder das Gewicht eines bestimmbaren Volumens des Dampfes bei bekannten Bedingungen (Methode von Dumas).

Es ist dann nur noch erforderlich, das Gewicht des gleichen Volumens Luft unter den gleichen Umständen zu berechnen, um aus dem Quotienten $\frac{\text{Gew. d. Subst.}}{\text{Gew. d. Luft}}$ die Dampfdichte und aus dieser durch Multiplizieren mit 28,95 das Molekulargewicht zu finden.

Voraussetzung ist hierbei stets, daß die Substanz beim Verdampfen nicht dissoziiert oder sich sonst wie zersetzt. In solchem Falle hat man in der Methode von Hofmann ein Mittel, den Siedepunkt so weit herabzudrücken, daß die Zersetzung vermieden wird, nämlich dadurch, daß die Vergasung im Vakuum erfolgt.

a) Methode von Dumas.

Die Methode von Dumas¹⁾ beruht darauf, daß eine überschüssige Menge der Substanz in einem offenen Kolben von geeigneter Form völlig verdampft wird. Dann stellt man einerseits das Gewicht des zurückbleibenden Dampfes, andererseits das Volumen desselben durch Anfüllung des Kolbens mit Wasser oder Quecksilber und Wägen der dazu nötigen Menge fest.

Die Methode wird in den organischen Laboratorien seltener ausgeführt, da sie eine größere Menge Substanz erfordert. Auch darf letztere nicht einmal durch Spuren höher siedender Beimengungen verunreinigt sein, da diese sich im Kolben anreichern und das Resultat unbrauchbar machen würden.

Erforderlich sind nur folgende Gegenstände:

1. Ein Siedekolben aus nicht zu dünnem, widerstandsfähigem Glase.



Abbildung 60.
Siedekolben nach Dumas.

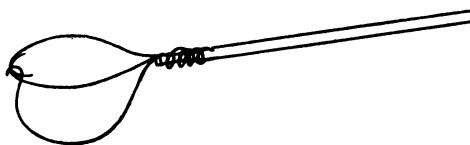


Abbildung 61.
Halter für das Kolbchen.

Derselbe hat vorstehende Form (Abb. 60) und soll etwa 100 ccm fassen. Er muß sorgfältig gereinigt und vollkommen getrocknet werden.

2. Ein Bad zum Erhitzen des Kolbens. Letzterer wird in demselben durch einen passenden Halter aus gebogenem Draht (Abb. 61) oder ein geeignetes Gestell festgehalten.

Die Heizflüssigkeit muß auch am Schluß der Beobachtung noch eine mindestens 10° höhere Temperatur besitzen, als der Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz beträgt. Reicht Wasser nicht aus, verwendet man Chlorkalziumlösung oder auch Woodsches Metall, seltener ein Luftbad mit Thermoregulator. (Abb. 62 S. 87).

3. Eine Wanne mit ausgekochtem Wasser oder reinem Quecksilber.

¹⁾ A. ch. [2] 33, 342 (1826).

Ausführung der Bestimmung:

Der Ballon wird zunächst leer gewogen und die Temperatur t und Barometerhöhe b des Raumes abgelesen. Dann erwärmt man den Kolben im Heizbade, trocknet ihn schnell ab und taucht die Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit. Beim Abkühlen wird ein Teil der letzteren in den Kolben eingesaugt. Im allgemeinen genügen 4–5 g der Substanz. Steht mehr derselben zur Verfügung, so verwendet man zweckmäßiger die doppelte Menge.

Nun befestigt man den Kolben im Halter und taucht ihn in das heiße Bad. Der Inhalt beginnt zu sieden und strömt als Dampf aus der Spitze aus, indem die Luft verdrängt wird. Sobald keine Flüssigkeit mehr im Ballon vorhanden ist, was man daran erkennt, daß ein Sperrtröpfchen kondensierter Flüssigkeit in der Kapillare sich nicht mehr bewegt, wird die Spitze mit Hilfe einer Stichflamme (Lötrohr) etwas unterhalb der Öffnung zugeschmolzen. Man stellt die Temperatur t_1 des Wasserbades, ferner den Barometerstand b_1 fest, trocknet den Kolben ab und wägt ihn nach dem Erkalten auf Milligramme, unbeschadet darum, daß der Dampf sich mittlerweile wieder kondensiert hat.

Nunmehr ritzt man die Kapillare möglichst nahe am Ende mit einer scharfkantigen Feile an, taucht sie in die Wanne mit Wasser ein und bricht die Spitze unter Wasser ab. Für exaktere Bestimmungen zieht man Quecksilber vor.

Der luftleere Ballon saugt sich dann mit Wasser voll. Bleibt eine größere Menge Luft im Kolben zurück, senkt man ihn so weit in das Wasser ein, bis dasselbe innen und außen gleich hoch steht, schließt die Öffnung des Ballons mit dem Finger und hebt ihn aus dem Wasser, indem man die Öffnung nach oben dreht. Bei sachgemäßem Operieren läßt sich diese Komplikation vermeiden.

Man wägt den mit Wasser angefüllten Kolben samt der abgebrochenen Spitze auf Zentigramme und stellt die Temperatur t_2 des Wassers fest.

Es können nach Dumas auch feste, unzersetzbar vergasbare Substanzen bestimmt werden. Man verwendet dann einen Kolben mit Ansatzrohr ohne Kapillare, füllt etwa 5 g Substanz ein und zieht nun erst eine Kapillare aus. Das abgetrennte Stück Glasrohr wird gewogen und sein Gewicht von demjenigen des Kolbens abgezogen. Der Versuch verläuft im übrigen ebenso wie bei der Flüssigkeit.

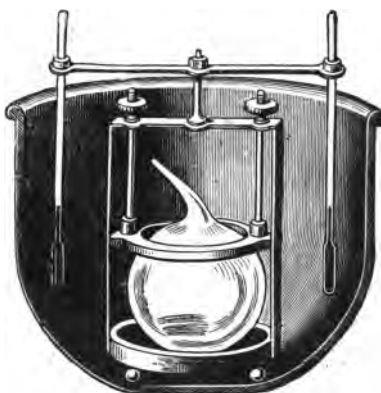


Abbildung 62.
Erhitzen im Thermostaten.

Berechnung:¹⁾

Um aus den gefundenen Werten die Dichte des Dampfes zu erhalten, muß man zunächst das Volumen des Ballons und das Gewicht der Luft in demselben bei t^0 und b mm bzw. t_1^0 und b_1 mm berechnen.

A	sei	das	Gewicht	des	Kolbens	+	Luft	bei	t^0	und	b	mm,
B	"	"	"	"	"	"	"	"	Wasser	bzw.	Quecksilber	bei t_2^0 ,
C	"	"	"	"	"	"	"	"	Dampf	bei	t_1^0	und b_1 mm.

Als Volumeninhalt V des Ballons kann der Quotient $\frac{B-A}{d}$ gesetzt werden²⁾, wenn d das spezifische Gewicht des Wassers bzw. Quecksilbers bei t_2^0 ist³⁾.

Das Gewicht (G) der Luft bei t^0 und b mm beträgt dann

$$G = \frac{V \cdot b \cdot 0,001\,293}{760 (1 + 0,00367 \cdot t)} \text{ Gramm,}$$

¹⁾ Vgl. hierüber F. Wibel: Prinzipielle Irrtümer in der Erklärung, Ausführung und Berechnung der Dampfdichtebestimmung nach Dumas. Hamburg 1890.

²⁾ Unter Vernachlässigung des Gewichtes der Luft im Kolben.

³⁾ S. Tabellen im Landolt-Börnstein, Physik. chem. Tabellen, Chemiker-Kalender usw. Ersterem Werke sind die auf S. 88 folgenden Zahlen entnommen:

das Gewicht der Glashülle des Kolbens A—G und
 " " des Dampfes bei t_1° und b_1 mm C—(A—G) Gramm.
 " " der Luft bei t_1° und b_1 mm beträgt

$$G_1 = \frac{V \cdot b_1 \cdot 0,001293}{760(1 + 0,00367 t_1)} \text{ Gramm.}$$

Hieraus folgt, da die Dampfdichte gleich dem Quotienten aus den Gewichten gleich großer Volumina unter den gleichen Bedingungen (hier t_1 und b_1) ist, das spezifische Gewicht des Dampfes auf Luft = 1 bezogen

$$D = \frac{B - (A - G)}{G_1} \text{ und das Mol. Gew. } M = 28,95 \cdot \frac{B - (A - G)}{G_1}.$$

Diese vereinfachte Berechnungsart genügt für die meisten Fälle der Dampfdichtebestimmung organischer Körper. Für sehr exakte Untersuchungen, welche die Berücksichtigung aller Genauigkeiten in der Berechnung erheischen, sei auf die kompliziertere Formel in den physikalischen Werken verwiesen.

Zuweilen läßt sich die im Kolben enthaltene Substanzmenge auch auf chemisch-analytischem Wege, z. B. durch Titrieren bestimmen, wodurch manche Fehlerquellen umgangen werden können.

Einige Modifikationen des Dumaschen Verfahrens sind von Ostwald¹⁾, Pettersson und Ekstrand²⁾, Biltz³⁾, Habermann⁴⁾ angegeben worden.

b) Methode von Hofmann.

Das Prinzip dieser von Gay-Lussac aufgefundenen und von A. W. Hofmann in handliche Form gebrachten⁵⁾ Methode ist, eine abgewogene Menge der Substanz in der Barometerleere zu verdampfen und dann das Volumen dieses Dampfes unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur festzustellen.

Der Vorteil der Methode beruht auf dem Operieren im Vakuum: es

Dichte d des Wassers und Quecksilbers von 10—25°.
 (Einheit Wasser bei 4°.)

t_2°	d (Wasser)	d (Quecksilber)
10	0,999 74	13,571
11	64	568
12	54	566
13	42	563
14	29	561
15	14	559
16	998 99	556
17	82	554
18	64	551
19	45	549
20	25	546
21	04	544
22	997 82	541
23	59	539
24	35	536
25	10	534

¹⁾ Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen 1893, S. 125.

²⁾ B. 13, 1191 (1880).

³⁾ Ph. Ch. 2, 934 (1888), 19, 415 (1896).

⁴⁾ A. 187, 341 (1877).

⁵⁾ B. 1, 198 (1868). 9, 1304 (1876).

lassen sich in diesem auch solche Verbindungen vergasen, die bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht unzersetzt siedend. Der Siedepunkt der Substanz wird stets beträchtlich erniedrigt, so daß sich ein Erhitzen der Substanz zum Zwecke ihrer Verdampfung sogar oft erübrigt.

Ferner erfordert das Verfahren im Gegensatz zu demjenigen von Dumas nur sehr wenig Substanz.

Die Apparatur ist aus der untenstehenden Abbildung 63 ersichtlich; als Heizmaterial diente in diesem Falle Wasserdampf.

Ein starkes, dickwandiges Glasrohr von 1 m Länge und gleichmäßiger

lichter Weite (etwa 15 mm), das an dem einen Ende durch eine kräftige Kuppe verschlossen ist, dient als Barometerrohr. Dasselbe ist zweckmäßig nicht kalibriert, da erfahrungsgemäß seine Widerstandsfähigkeit durch das Anbringen der Teilstriche leidet und der Apparat auch dadurch verteuert wird. Das Rohr ist von einem Dampfmantel aus Glas umgeben, und zwar wird es an dem offenen Ende des letzteren durch einen dicht schließenden Korken befestigt. Um ein Schwancken des Rohres im Mantel zu verhindern, wird über dasselbe ein sternförmig aus-



Abbildung 63. Dampflichtbestimmung nach Hofmann.
(Bei Ausführung des Versuchs befindet sich die untere Spitze des Kathetometers in der Wanne.)

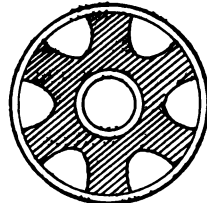


Abbildung 64. Korken zum Festhalten des Rohres im Mantel.

geschnittener Korken (Abb. 64) geschoben, der genau in den Dampfmantel paßt, jedoch so niedrig eingesetzt wird, daß er das Ablesen nicht erschwert. Das gleiche gilt von der Klammer des Stativs. Der Mantel endet am oberen Ende in ein Röhrchen, das mittels eines Schlauches mit dem Dampfentwickler verbunden ist; ebenso ist am unteren Ende des Mantels ein Ablaßrohr für den Dampf angebracht, das eventuell mit einem Schlangenkühler zwecks Kondensierens des austretenden Dampfes verbunden ist. Anstatt durch Wasserdampf kann der Mantel durch beliebige andere siedende Dämpfe (Anilin usw.) — natürlich nur unterhalb des Siedepunktes des Quecksilbers — auf konstante Temperatur erwärmt werden. Letztere soll mindestens 10 Grad höher liegen als der Siedepunkt der Substanz im Vakuum beträgt.

Ausführung des Versuchs.

Man füllt das gereinigte Rohr vollkommen mit destilliertem Quecksilber, verschließt die Öffnung mit dem Daumen, dreht das Rohr unter Eintauchen des Daumens in einer geeigneten Wanne mit Quecksilber um und lüftet den Daumen unter Quecksilber. Das Quecksilber fällt im Rohr bis zur Höhe des herrschenden Barometerstandes. Sollten beim Neigen des Rohres an den Wänden desselben haftende Luftblasen in das Vakuum emporsteigen, so neigt man das Rohr, bis es mit Quecksilber gefüllt ist, verschließt es mit dem Daumen, hebt es und kehrt es um. Die Luftblase wandert nach oben. Man füllt von neuem mit Quecksilber auf und setzt das Rohr wieder ein. Man stellt das so hergestellte Barometer auf den Spalt in der Wanne und legt zweckmäßig noch einen ausgeschnittenen



Abbildung 65. Korkunterlage für das Rohr.



Abbildung 66. Substanzfläschchen.

Korken nebenstehender Form (Abb. 65) unter, der ein bequemes Aufsteigenlassen des Substanzfläschchens erlaubt. Man markiert dann den Stand (h) des Quecksilbermeniskusses im Rohr durch einen Papierstreifen auf dem Mantel. Die Ablesung geschieht mit Hilfe eines Kathetometers oder ähnlich konstruierten Apparates, dessen Spitze genau ihr Spiegelbild im Quecksilber der Wanne berührt.

Das Substanzfläschchen besitzt nebenstehende Form (Abb. 66) und wird völlig mit der Substanz angefüllt. Den Überschuß der letzteren drückt man mit dem Stöpsel heraus, trocknet ab, sieht zu, daß keine Luftblase im Gläschen ist und wägt es unter Einstellen in ein kleines tariertes Glaszylinderchen.

Man lernt dadurch den Substanzinhalt des völlig angefüllten Fläschchens kennen und braucht das Fläschchen kurz vor seiner Einführung in das Barometerrohr nur von neuem völlig aufzufüllen, aber nicht zu wägen. Der Stopfen wird nur lose aufgesetzt. Bei dem Einschieben des Fläschchens neigt man das Barometerrohr so weit, daß das Quecksilber bis an die Kuppe kommt, da diese sonst von dem hinaufschießenden Fläschchen leicht zerschlagen wird.

Man läßt dann den Dampf möglichst langsam einströmen, um ein Springen des Rohres zu vermeiden, markiert den Stand (h_1) des Quecksilbers im Rohre, nachdem der Meniskus konstant geworden ist, durch einen Papierstreifen auf dem Mantel und liest die Höhe des Streifens über dem Quecksilberniveau der Wanne wieder mit Hilfe des Kathetometers (oder einer Ersatzvorrichtung) ab. Dann nimmt man den Apparat wieder auseinander, indem man darauf achtet, daß das innere Rohr im Mantel nicht verschoben wird.

Um das Volumen des Dampfes in Kubikzentimetern kennen zu lernen, hat man die Röhre bis zu dieser letzteren Marke mit Quecksilber anzufüllen, die Menge dieses Quecksilbers zu wägen und durch das spezifische Gewicht desselben zu dividieren. Zu diesem Zwecke ist die Temperatur des Quecksilbers festzustellen. Das spezifische Gewicht ergibt sich dann aus der Tabelle Seite 88.

Berechnung:

Die Dampfdichte D (auf Luft bezogen) ist zu ermitteln mit Hilfe folgender Formel

$$D = \frac{p \cdot 760 (1 + 0,00367 \cdot t_1)}{V_1 \cdot H \cdot 0,001293},$$

wo

 p = Gewicht der Substanz V_1 = ermitteltes Volumen des Dampfes der Substanz in Kubikzentimetern bei t_1^0 und dem Druck H ist. t_1 = Temperatur des Dampfbades, und H ist zu berechnen nach der Formel:

$$H = \frac{h}{1 + 0,0001815 t} - \left[\frac{h_1}{1 + 0,0001815 t_1} + S \right], \text{ wo}$$

 h = beobachteter Barometerstand d. h. ursprüngliche Höhe der Quecksilbersäule bei t^0 (der Temperatur des Raumes), h_1 = Höhe der Quecksilbersäule am Schlusse des Versuchs bei t_1^{01} und S = Spannkraft des Quecksilberdampfes bei t_1^0 ist.Einige Werte für S (nach Regnault).

Temp.	S.	Temp.	S.
20°	0,04	200°	19,90
100°	0,75	220°	34,70
120°	1,53	240°	56,82
140°	3,06	260°	96,73
160°	5,90	280°	155,17
180°	11,00	300°	242,15

Gasförmige Substanzen können durch starke Kälte verflüssigt, in einem geeigneten Wägeröhrchen²⁾ abgewogen und dann in der Quecksilberröhre bei gewöhnlicher Temperatur wieder vergast werden. In diesem Falle ist $t=t_1$, wodurch sich obige Gleichung (in bezug auf H) vereinfacht.

Beispiel:

0.1549 g Subst. gaben 118.7 ccm Dampf bei 17° über einer Quecksilbersäule von 429.5 mm. Barometerstand 775.5 mm.

Gef. $D = 2.355$ also Mol. Gew. 68.18

Ber. f. C_8O_2 „ „ 68.0.

Über eine Verbesserung dieses Verfahrens durch Ausführung der Bestimmung unter zwei verschiedenen Drucken, vergleiche Reinganum C. (1905) I. 914.

Im Anschluß an das Verfahren von Hofmann sei hier das *Metallverdrängungsverfahren* von V. Meyer³⁾ erwähnt, bei welchem die verdampfende Substanz ein als Sperrflüssigkeit benutztes, flüssiges Metall (Quecksilber oder Woodsche Legierung) verdrängt und das Gewicht der verdrängten Metallmenge zur Berechnung des Dampfolumens benutzt wird.

S. ferner Blackman B. 41. 768, 881 u. 1588 (1908), (Modification des Hofmannschen Apparates).

¹⁾ Wenn der Dampfmantel ziemlich dicht oberhalb des Quecksilberniveaus in der Wanne beginnt, kann die abweichende Temperatur dieses Quecksilbers außerhalb des Mantels für gewöhnliche Fälle unberücksichtigt bleiben.

²⁾ Diels und Wolf B. 39, 695 (1906).

³⁾ B. 9, 1216 (1876). 10, 2068 (1877).

c) Methode von V. Meyer.

Die Methode von V. und C. Meyer¹⁾ wird in der Laboratoriumspraxis deswegen am meisten bevorzugt, weil sie schnell und ohne große Vorbereitungen

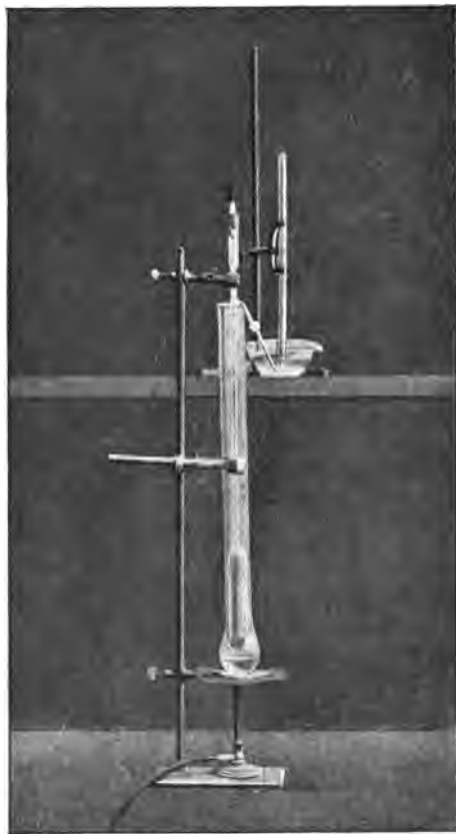


Abbildung 67. Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer.

zum Ziel führt und nur eine geringe Substanzmenge beansprucht. Die Resultate fallen zwar weniger genau aus, genügen aber zur Erkennung des Molekulargewichts im Verein mit der berechneten empirischen Formel vollkommen, da es sich in der Regel nur um eine Auswahl zwischen gewissen vorher bekannten und weit auseinanderliegenden Werten handelt.

Das Verfahren beruht auf der Vergasung einer abgewogenen Menge Substanz in einem geeigneten Apparat und Messen der durch den Dampf aus dem Apparat verdrängten Menge Luft.

Da die Versuchsdauer sehr kurz ist und man während derselben unter den gleichen Bedingungen — Temperatur und Druck — operiert, ist die Kenntnis der Temperatur und des Barometerstandes unnötig.

Die Apparatur ist aus der Abbildung 67 ersichtlich und in dieser Form käuflich.

Der Dampfmantel ist an seinem unteren Ende zu einer Kugel erweitert, welche die Heizflüssigkeit enthält.

Als solche dienen gewöhnlich folgende Substanzen:

für Temperaturen unterhalb

Wasser	100°
Xylol	139°
Anilin	183°
Benzoesäuresäthylester	213°
„ amylester	260°
Diphenylamin	302°
Schwefel	445°
Phosphorpentasulfid	520°

Das innere Rohr dient zur Aufnahme der Substanz. In die birnenförmige ca. 200 Kubikzentimeter fassende Erweiterung bringt man etwas ausgeglühten Sand, nachdem man das Rohr mit Säure, Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und vollkommen unter Aussaugen der Luft in der Hitze getrocknet hat. Am oberen Ende ist unterhalb der Allonge ein kapilläres Gasableitungsrohr ange-

¹⁾ B. 11, 1867 und 2253 (1878). Fr. 19, 214 (1880).

schmolzen. Es muß nun eine Vorrichtung angebracht werden, welche erlaubt, die in einem Fläschchen untenstehender Form (Abb. 68) abgewogene Substanz im oberen Teil des Rohres festzuhalten und diese im gegebenen Augenblick fallen zu lassen. Es sind mehrere solcher Fallvorrichtungen konstruiert worden. Zweckmäßig ist beispielsweise ein Gummistopfen, in dessen Bohrung ein einerseits geschlossenes Glasröhrchen steckt (Abb. 69). In letzteres bringt man das Substanzfläschchen hinein und schützt es vor dem Herunterfallen durch einen gebogenen starken Draht. Dieser geht durch den Pfropfen luftdicht hindurch, kann aber so gedreht werden, daß hierbei das Fläschchen herunterfällt¹⁾.

Man bringt den Draht in den Stopfen dadurch hinein, daß man ihn zunächst gerade biegt, zum Glühen erhitzt und heiß durch den Pfropfen hindurchsticht. Dann erst wird er zu einer Schleife umgebogen.

Eine andere Fallvorrichtung ist angegeben²⁾ und aus Abbildung 70 zu sehen. Das Fläschchen steht auf einem Glasstab

gehendes Zurückziehen

Ferner kann man

hahnes mit weiter Boh-

Vor Beginn des

man sich, ob auch das

durch das Rohr bis zum

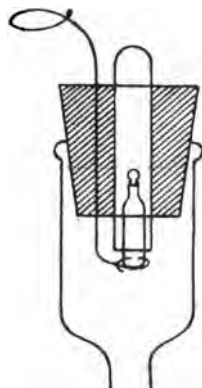


Abbildung 69.
Gummistopfen mit Fall-
vorrichtung.

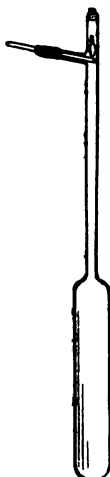


Abbildung 70.
Fallvorrichtung nach
Biltz und Meyer.

von Biltz und Meyer
ersehen: Das Fläschchen
und fällt durch vorüber-

desselben herunter.

sich auch eines Glas-
rung bedienen³⁾ (Abb. 71).
Versuches überzeuge
Substanzfläschchen gut
Boden hindurchgleiten



Abbildung 71.
Fallvorrichtung nach
Mahlmann.

Abbildung 68.
Substanzfläschchen.

kann. Es wird zunächst leer gewogen, dann vollkommen mit Substanz gefüllt, der Überschuß mit dem Stöpsel herausgedrückt, das Fläschchen abgewischt und wieder gewogen.

Kurz vor dem Einfüllen in das Rohr wird es dann von neuem in der gleichen Weise beschickt.

Feste Substanzen werden in einem Eimerchen abgewogen oder in Form eines Stäbchens geschmolzen.

Man bringt nun zunächst die Heizflüssigkeit zum Sieden und reguliert das Erhitzen durch einen Brenner mit Schornstein so, daß der Mantel bis über die Birne des Vergasungsgefäßes hinaus mit Dämpfen erfüllt ist. Dann füllt man das Eudiometerrohr mit ausgekochtem Wasser und bringt es in die mit Wasser versehene Schale. Die Kapillarröhre darf vorläufig noch nicht in das Eudiometerrohr einmünden.

Nun setzt man den Stopfen mit darin befindlicher Substanz auf und wartet ab, bis keine Luftblase mehr aus dem Ansatzrohr entweicht. Man schiebt

¹⁾ L. Meyer, B. 13, 991 (1880).

²⁾ Ph. Ch. 2, 189 (1888).

³⁾ B. 18, 1024 (1885). Eine weitere Fallvorrichtung siehe Patterson Chem. N. 97, 73 und C. (1908) I. 1239.

dann das Eudiometerrohr über die Öffnung und läßt durch Drehung des Drahtes das Fläschchen herunterfallen. Der Sand verhindert das Zertrümmern des Gefäßbodens. Das Fläschchen öffnet sich durch die Erwärmung seines Inhalts von selbst. In dem Maße, wie die Substanz verdampft, wird eine äquivalente Menge Luft ausgetrieben und sammelt sich in der Meßröhre an. Sobald keine Blasen mehr aufsteigen, ist der Versuch beendet. Man hebt die Meßröhre vorsichtig ab, verschließt sie mit dem Daumen und bringt sie in einen Zylinder mit ausgekochtem Wasser, der so hoch ist, daß die Röhre nicht herausragt. Man wartet ab, bis die Luftmenge die Temperatur des Wassers angenommen hat und stellt diese sowie auch den Barometerstand fest. Dann hebt man die Röhre so weit, daß das Wasserniveau in derselben mit der Oberfläche im Zylinder gleichsteht und liest die Kubikzentimeter ab.

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$\text{Dampfdichte } D = \frac{\text{Gew. d. Subst. (S)}}{\text{Gew. d. Luft (L)}}, \text{ wo}$$

$$L = V \cdot \frac{(b-w)}{760} \cdot \frac{0,001293}{(1 + 0,00367 t)} \text{ ist.}$$

Hierbei ist

V das abgelesene Volumen Luft,

b der Barometerstand,

t die Temperatur des Wassers,

w die Tension des Wasserdampfes bei t° .

Diese kann aus folgender Tabelle ermittelt werden:

t	w	t	w
10°	9,2	18°	15,5
11°	9,8	19°	16,3
12°	10,5	20°	17,4
13°	11,2	21°	18,5
14°	11,9	22°	19,7
15°	12,7	23°	20,9
16°	13,5	24°	22,2
17°	14,4	25°	23,6

Beispiel:

Bestimmung v. Chloroform (Heizmittel: Wasserdampf)

Fläschchen + CHCl_3 1.0284

„ leer 0.9276

0.1008 Subst.

gaben 22 ccm Luft (V) bei 16,5° (t) u. 770,5 mm (b).

Gef. $D = 4.12$ oder Mol.-Gew. = 119.3

Ber. f. CHCl_3 $D = 4.13$ „ „ = 119.4.

Das Resultat ist nicht zuverlässig, wenn das Volumen der Luft mehr als die Hälfte des Inhalts des birnenförmigen Ansatzes des mittleren Rohres beträgt, da dann erfahrungsgemäß eine Diffusion des Dampfes in den oberen kälteren Teil des Apparates stattfindet. Bei sehr schneller Verdampfung bedingt diese Diffusion erfahrungsgemäß nur unerhebliche Fehler.

Es ist häufig versucht worden, den Vorteil der Hofmannschen

Methode auf das V. Meyersche Verfahren zu übertragen¹⁾, indem man auch bei dieser die Substanz ins Vakuum verdampfte und hierdurch ihren Siedepunkt herabdrückte.

Die so überaus einfache und bequeme Apparatur wird dadurch aber viel verwickelter. Als einfach und bequem empfohlen wird das Verfahren von Bleier und Kohn²⁾.

Man bedarf hierzu einer Quecksilberluftpumpe, eines Differentialmanometers und eines Vakuumreservoirs, bestehend aus einer dickwandigen Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel, der einerseits ein Manometer und zwei seitliche Hahnrohransätze mit schiefer Bohrung trägt. Statt das Volumen der verdrängten Luft zu messen, liest man am Manometer den Druck derselben ab.

Für hochsiedende Flüssigkeiten vertauscht man den Glasmantel mit einem kleinen gußeisernen Tiegel, welcher mit einer Rinne versehen ist³⁾ (Abb. 72). In letztere setzt man einen Glaszylinder unter Dichtung mit Quecksilber ein. Bei Temperaturen über 300° zieht man einen ganz aus Eisen gefertigten Mantel vor und füllt das Dampfdichtegefäß mit reinem Stickstoff, um eine oxydierende Wirkung der Luft zu verhindern.

Allgemein untersucht man luftempfindliche Substanzen in einer indiffe-

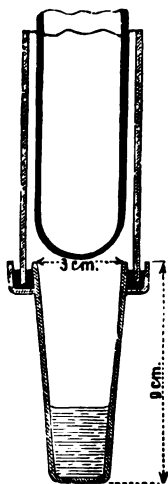


Abbildung 72.
Rinnentiegel zum Erhitzen hochsiedender Heizflüssigkeiten.



Abbildung 73.
Birne mit Einleitungsrohr für indifferente Gase.

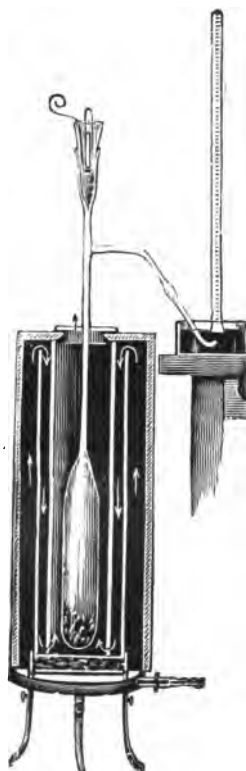


Abbildung 74.
Erhitzen im Luftbad.

renten Atmosphäre, z. B. in Stickstoff, und gibt dann der Birne die nebenstehende Form. (Abb. 73). Das indifferente Gas wird durch das seitliche Ansatzrohr eingeleitet (der obere Teil mit Fallvorrichtung ist bei der Abbildung weggelassen). Man unterbricht das Einleiten, sobald die Substanz in die Fallvorrichtung eingeführt ist.

¹⁾ Lunge und Neuberg B 24, 729 (1891).

Ferner Apparat von W. La Coste, verbessert von Anschütz B. 18, 2122 (1885).

²⁾ M. 20, 505 u. 909 (1899). 21, 599 (1900).

³⁾ B. 19, 1861 (1886).

Sehr zweckmäßig ist auch bei hohen Temperaturen ein Lothar Meyersches Luftbad¹⁾ (Abb. 74).

Eine sehr ausführliche Beschreibung der V. Meyerschen Methode unter Berücksichtigung aller Einzelheiten findet sich im Biltz, Praxis der Molekulargewichtsbestimmung (Berlin 1898).

III. Die Substanz ist in einem einfachen Lösungsmittel unverändert löslich.

Wenn auch die im vorigen Kapitel beschriebenen Methoden der Dampfdichtebestimmungen im allgemeinen an Bequemlichkeit der Ausführung und Brauchbarkeit der Resultate nichts zu wünschen übrig lassen, genügt diese Art der Molekulargewichtsbestimmungen für organisch-chemische Untersuchungen nicht, da ihre Anwendbarkeit insofern eine sehr beschränkte ist, als die Mehrzahl der organischen Verbindungen nicht ohne Zersetzung in den Gaszustand übergeführt werden kann.

Diese Lücke hat die Erkenntnis des Zusammenhanges zwischen den physikalischen Eigenschaften verdünnter Lösungen und dem Molekulargewicht der darin enthaltenen Stoffe zum Teil ausgefüllt.

Von den fünf Methoden, welche auf Grund dieser Kenntnis zur Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Substanzen dienen — Messung des osmotischen Druckes, der Abnahme der Löslichkeit, der Gefrierpunktniedrigung, der Dampfdruckerniedrigung²⁾ und der Siedepunkterhöhung —, sind nur zwei, die Siede- und Gefriermethode, zu praktischer Bedeutung gelangt.

Sie beruhen auf der durch Raoult und durch van 't Hoff erweiterten Avogadroschen Regel, daß „verdünnte äquimolekulare Lösungen verschiedener Körper in derselben Flüssigkeit isotonisch sind und gleichen Siedepunkt und Gefrierpunkt zeigen“. Aus der Differenz der Werte der letzteren gegenüber dem reinen Lösungsmittel ist die Molekulargröße leicht zu berechnen.

Diese beiden Methoden stehen zwar hinsichtlich der Schärfe der Resultate den Dampfdichtmethoden zuweilen nach, haben letztere jedoch infolge ihrer bequemen Ausführung und der Weite der Anwendung auf organischem Gebiet so ziemlich verdrängt.

Als Nachteil derselben ist folgendes zu erwähnen:

Bei hydroxylhaltigen Substanzen und einigen anderen beobachtet man in hydroxylfreien Lösungsmitteln bei höheren Konzentrationen zuweilen Assoziationen, d. h. man erhält zu hohe Molekulargewichtszahlen. Bei genügender Verdünnung sinken diese Werte jedoch auf die normalen herab. Es ist deshalb meist zweckmäßig — im obigen Falle sogar unerlässlich, — mehrere Versuche bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen.

Ferner darf Wasser niemals als Lösungsmittel für solche Substanzen genommen werden, deren wäßrige Lösungen die Elektrizität leiten, wie Säuren, Basen, Salze; denn diese sind als Elektrolyte zum Teil in Ionen gespalten.

¹⁾ B. 13, 991 (1880).

²⁾ Walker, Ph. Ch. 2, 602 (1888). Will und Bredig, B. 22, 1084 (1889).

1. Bestimmung des Molekulargewichtes durch Siedepunktserhöhung. (Ebullioskopische Methoden.)

Für den praktischen Gebrauch kommen hier hauptsächlich zwei Methoden in Frage:

Die erste ist von Beckmann ausgearbeitet worden¹⁾: Das Siedegefäß wird direkt durch eine Heizquelle erhitzt, wobei durch Anwendung von Glasperlen, Platinschnitzeln usw. für ein gleichmäßiges Sieden zu sorgen ist.

Bei der zweiten Methode dient als Heizmittel der strömende Dampf der Flüssigkeit, der, in die Lösung eingeleitet, diese zum Sieden bringt. Die Methode wurde zuerst von Sakurai²⁾ angewandt und von Landsberger³⁾ zu einer praktisch brauchbaren ausgebildet.

a) Verfahren von Beckmann.

Von den zahlreichen Apparaten, welche Beckmann in immer größerer Vervollkommenung zur Ausführung seiner Methode konstruiert hat, soll hier nur das neuere, modifizierte Modell (mit Luftmantel) beschrieben werden, das in der Zeitschrift für physikalische Chemie 21, 246 (1896)⁴⁾ publiziert ist. Von der Beschreibung der älteren Apparate (mit Dampfmantel)⁵⁾ soll abgesehen werden. Gegenüber letzteren ist der vorliegende sehr vereinfacht und bietet zudem die Bequemlichkeit, daß beim Arbeiten auch mit hochsiedenden Lösungen eine Bunsenflamme ausreicht, nur ein Kühler erforderlich ist und alle Apparateile, ausgenommen das Thermometer, mit den Hilfsmitteln des Laboratoriums sich ergänzen lassen.

Abbildung des Apparates während der Benutzung siehe Abbildung 75.



Abbildung 75.
Apparat von Beckmann zur Bestimmung der
Siedepunktserhöhung.

¹⁾ Ph. Ch. 4, 532 (1889); 6, 437 (1890); 8, 223 (1891); 15, 656 (1894); 21, 245 (1896); 40, 129 (1902). — Vergleiche auch Lespieau Bl. [3] 3, 855 (1890).

Über Modifikationen vgl.: Schall, Ph. Ch. 12, 147 (1893). — Hite, Am. 17, 507 (1895). Orndorff, Cameron, Am. 17, 517 (1895). Ph. Ch. 17, 638 (1895). Vandenberghe Ch. Z. 19, 878 (1895). Wiley, Am. Soc. 18, 1063 (1896). Jones, Am. 19, 581 (1897). Fuchs Ph. Ch. 22, 72 (1897). Bigelow, Am. 22, 280 (1899). Oddo, G. 31 II 224 (1901); 32. II 123 (1902) (aus Meyer-Jacobson I⁸ S. 55).

²⁾ Soc. 61, 989 (1892).

³⁾ B. 31, 458 (1898). Z. a. Ch. 17, 424 (1898).

⁴⁾ Vgl. auch Ph. Ch. 40, 130 (1902).

⁵⁾ Ph. Ch. 4, 544 (1889) und 8, 224 (1891); vgl. auch Biltz; Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, Berlin (1898).

Als Siedegefäß wird ein Glasrohr mit zwei seitlichen Ansätzen benutzt. Der eine derselben ist durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen und dient zur Einführung des Materials, der andere enthält einen Innenkühler zwecks Kondensierens und Rückfluß der Dämpfe. Zum Schutze gegen Abkühlung nach außen — also als Luftmantel — dient ein Umhüllungs- zylinder aus Glas, der zum Teil noch mit Glaswolle ausgestopft ist und oben

von einer Glimmerplatte, unten von einer Asbest- unterlage abgeschlossen wird.

Das Siedegefäß setzt sich durch einen Ausschnitt in der Asbest- platte fort und ruht auf einem darunterliegenden Asbestdrahtnetz.

Um den Siedeapparat nicht luftdicht abzuschließen, ist am Kühlerrohr ein Tubus angeschmolzen. Auf diesen steckt man

ein Chlorkalziumrohr, welches das Eindringen von Feuchtigkeit verhindern soll. Der Gesamtapparat ist mittels Ring und Klemme in einem Stativ befestigt. Das Erwärmen erfolgt durch einen Mikrobrenner mit Hahn und aufgesetztem Schornstein bzw. Glimmerzylinder.

In dem Siedegefäß befinden sich als Füllmaterial Glasperlen oder Granatperlen.

Das Ablesen der Temperatur erfolgt an einem in $\frac{1}{100}$ Grade geteilten Thermometer mit Hilfe einer am Thermometer verschiebbaren Ableselupe.

Ein solches „Beckmannsches Thermometer“ (Abb. 76) umfaßt nur wenige Grade und dient nur zum Feststellen von Temperaturdifferenzen. Es muß für jedes Lösungsmittel eingestellt werden, zu welchem Zweck am oberen Ende ein Quecksilberreservoir vorhanden ist. Die Skala umfaßt etwa sechs Grade und ist mit einer willkürlichen Bezifferung versehen. Das Reservegefäß schließt sich an die Kapillare an (Abb. 76). Der gesamte Quecksilber- vorrat ist so groß, daß bei 0° die Kapillare bis zum oberen Teil der Skala angefüllt ist. Will man Bestimmungen bei einer höheren Temperatur machen, so erwärmt man das Instrument etwa zwei Grad höher als diese betragen soll: ein Teil des Quecksilbers tritt nun in das Reservegefäß und kann durch einen kurzen



Abb. 76.
Thermometer
nach
Beckmann.

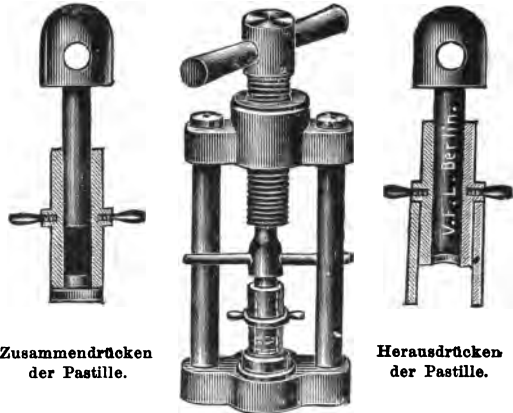


Abbildung 77. Pastillenpresse.

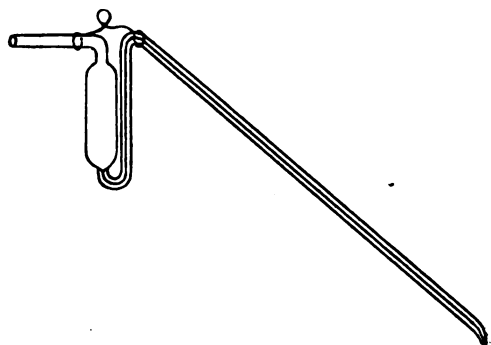


Abbildung 78. Pipette zum Abwägen flüssiger Substanzen.

Teil des Quecksilbers tritt nun in das Reservegefäß und kann durch einen kurzen

Stoß auf dessen Boden geschleudert, d. h. von dem Faden in der Kapillare abgetrennt werden. Beim Einstellen auf eine niedrigere Temperatur muß Quecksilber aus dem Reservoir in das Thermometer zurückgebracht werden, und zwar umfaßt man das Thermometer an seinem unteren Teile, etwa da, wo die Skala aufhört, und schlägt mit dem oberen Teile einen Bogen durch die Luft. Dadurch wird ein Quecksilbertröpfchen vom Boden des Reservoirs an die Spitze geschleudert und kann sich hier mit der übrigen, durch Erwärmen des Thermometers hochgetriebenen Quecksilbermasse vereinigen. Beim Abkühlen tritt dann Quecksilber in die Kapillare und sobald genügend darin ist, schleudert man den Rest des Tröpfchens wieder herunter in das Reservoir.

Ist die zu untersuchende Substanz fest, so wird sie im Achatmörser pulverisiert und mittels einer Presse¹⁾ zu einer oder mehreren Pastillen, insgesamt 0,3—2,0 g geformt (Abb. 77).

Ist die Substanz flüssig, so wägt man dieselbe in einer Flüssigkeitspipette mit langem Schnabel ab; letzterer ermöglicht das Einbringen der Substanz durch das betreffende Ansatzrohr des Apparates (Abb. 78).

Ausführung des Versuches.

Man reinigt und trocknet das Siederohr, trägt die Füllmasse ein und wägt das Rohr, welches zu diesem Zweck mit einer Drahtschlinge versehen ist, auf Dezigramm genau. Dann gibt man von dem absolut reinen Lösungsmittel eine solche Menge hinzu, daß beim späteren Eintauchen des Thermometers die Quecksilberkugel desselben völlig bedeckt ist (etwa 20 g). Man wägt wieder und erkennt aus der Differenz der Gewichte die Menge des Lösungsmittels. Man setzt nun den Apparat zusammen und heizt langsam an, vergrößert später die Flamme bis zum lebhaften Sieden der Flüssigkeit. Der entweichende Dampf wird im Innenkühler kondensiert. Man muß nun Sorge tragen, daß die Flüssigkeit sich nicht überhitzt. Hat man Platintetraeder oder Granatperlen zur Verfügung, so gibt man dieselben in rascher Folge durch das Ansatzrohr hinzu und beobachtet die Temperatur des Thermometers durch die Lupe; ist diese konstant geworden — wozu in der Regel etwa fünf Minuten erforderlich sind, so wird sie als Siedepunkt des reinen Lösungsmittels notiert. Das Thermometer muß eventuell so weit herausgezogen werden, daß es nicht von Glas oder Platin berührt wird. Auch ist es gut, das Thermometer leise zu beklopfen, um ein Anhaften des Quecksilbers zu verhüten.

Nunmehr trägt man eine abgewogene Pastille ein und beobachtet wiederum den erhöhten Siedepunkt. Sobald er konstant ist, wird er notiert. Durch fortgesetztes Eintragen abgewogener Substanzmengen und Ablesen der zugehörigen konstanten Siedepunkte kann man eine Serie von Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen erzielen.

Damit aus dem Kühler nicht Tropfen in die siedende Flüssigkeit fallen, was erhebliche Temperaturschwankungen zur Folge haben kann, legt man die Spitze desselben an die Wandung des Ansatzrohres an.

Da die eigentlichen Bestimmungen bei rasch löslichen Körpern insgesamt nur 15 bis 20 Minuten in Anspruch nehmen, lassen sich auch bei etwas veränderlichem Barometerstand fast immer brauchbare Resultate erzielen. Bei hoch-

¹⁾ Gernhardt, vgl. Ph. Ch. 15, 671 (1894).

siedenden Substanzen kann der Kühler entfernt werden, bei leicht erstarrenden wird er mit heißem Wasser gespeist.

Für Bestimmungen, die es wünschenswert machen, den Luftmantel durch einen Siedemantel zu ersetzen, ist eine entsprechende Modifikation des Apparates erforderlich.

Berechnung:

Das gesuchte Molekulargewicht M findet man durch Einsetzen der betreffenden Werte in die Formel:

$$M = c \cdot \frac{100p}{D \cdot g}$$

Hierbei ist

p = Gewicht der Substanz,

g = Gewicht des Lösungsmittels¹⁾,

D = Siedepunktdifferenz.

c ist eine Konstante des Lösungsmittels und heißt molekulare Siedepunktserhöhung. Sie wird am einfachsten bestimmt durch Ausführung des Versuches mit einer Substanz von bekanntem Molekulargewicht.

Der Wert von c für einige gebräuchliche Lösungsmittel ist aus folgender Tabelle ersichtlich²⁾:

	Sdp.	c
Aceton	56°	17,1
Äthylacetat	77°	26,8
Amylacetat	142°	48,3
Äther	35°	21,6
Alkohol	78°	11,7
Anilin	184°	32,2
Benzol	79°	26,7
Chloroform	61°	35,9
Cymol	173°	55,2
Eisessig	118°	25,3
Methylalkohol	66°	8,4
Nitrobenzol	209°	50,1
Propylalkohol	95°	15,9
Pyridin	115°	29,5
Phenol	183°	30,4
Schwefelkohlenstoff	46°	23,5
Wasser	100°	5,1

¹⁾ Von der abgewogenen Menge desselben sind 0,15–0,2 g (bei Wasser 0,35 g) in Abzug zu bringen, da diese Menge erfahrungsgemäß sich während des Siedens im Kühler und an den Wandungen des Gefäßes befindet.

²⁾ Weitere Werte siehe Meyer-Jacobson Lehrb. d. org. Chem. I¹, S. 58.

Beispiel:

Molekulargewichtsbestimmung von Phenantren in Benzollösung

Uhrglas + Substanz	3,8843	
a) dto.	3,6721	
	<u>0,2122</u>	g Subst. (Versuch a),
b) dto.	3,3122	
	<u>0,5721</u>	g Subst. (Versuch b),
Siederohr + Benzol	80,03	
ohne "	60,11	
	<u>19,92</u>	g Benzol ($c = 26,7$), ¹⁾
		davon in Rechnung gezogen 19,72 g.
Konstant. Sdp. der Lösung bei a	80,510°	
des reinen Benzols	80,352°	
	<u>0,158°</u>	Diff.
	bei b 80,771°	
des reinen Benzols	80,352°	
	<u>0,419°</u>	Diff.
Mol.-Gew.		Ber. f. $C_{14}H_{10}$
Gef. a) 185 b) 182		178.

Ist das Resultat unbefriedigend, so kann dies zuweilen eine Folge der Einwirkung des Lösungsmittels auf die Substanz sein (vgl. beispielsweise S. 96). Man wiederhole dann den Versuch mit andern Lösungsmitteln.

Die zum Versuche verbrauchte Substanz kann aus der Lösung durch Abdampfen des Lösungsmittels, Ausfällen oder andere Arbeitsweisen wiedergewonnen werden.

b) Methode von Landsberger.

Die Methode von Landsberger²⁾ hat gegenüber derjenigen von Beckmann den Vorteil einer kurzen Dauer des Versuchs, wodurch einige Fehlerquellen vermieden werden. Auch ist die Apparatur einfacher und billiger. Ferner ist ein Überhitzen des Lösungsmittels nicht zu befürchten, da eine Flüssigkeit durch ihren Dampf nur auf ihren Siedepunkt erwärmt werden kann.

Zur Ausführung einer Bestimmung nach Landsberger bedarf man eines geeigneten Thermometers und eines Siedeapparates von folgender Form (Abb. 79): Das innere Gefäß ist ein Reagenzglas von 3 cm Durchmesser und 18 cm Höhe, das 4 cm vom oberen Rande eine Lochöffnung hat. Es ist mittels eines Korkstopfens in einem größeren Reagenzglas von 4,5 cm lichter Weite befestigt. An letzterem ist ein seitliches, nach unten gerichtetes Ansatzrohr angebracht.

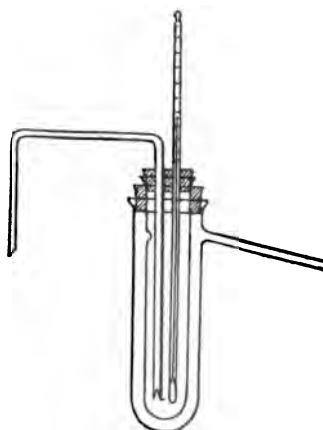


Abbildung 79.
Siedeapparat nach Landsberger.

¹⁾ Vgl. Anmerk. 1 auf S. 100.

²⁾ B. 31, 458 (1898).

Das innere Reagenzglas ist mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen, in dessen einer Bohrung ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr steckt. Die Enden desselben sind schräg abgeschliffen, damit der Dampf beim Austritt nicht behindert wird.

In der andern Bohrung befindet sich das Thermometer. Es ist dies kein Beckmannsches, sondern ein für die Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger besonders hergestelltes Thermometer, das in $\frac{1}{20}$ Grade eingeteilt ist und ein Intervall von 10° umfaßt. Die Skalengrade desselben richten sich nach dem Siedepunkte des zu verwendenden Lösungsmittels, und zwar muß dieser Siedepunkt auf der Skala möglichst oberhalb des Verschlußstopfens liegen, da das Ablesen sonst erschwert, beziehungsweise unmöglich

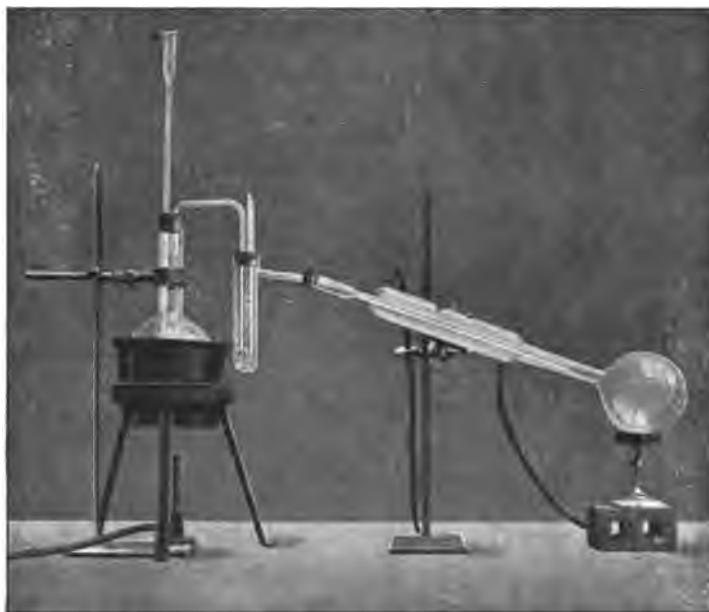


Abbildung 80.
Apparat nach Landsberger zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung.

wird. Besonders empfehlenswert sind deshalb solche Thermometer, bei welchen die Skala erst außerhalb des Apparates beginnt.

Das gebogene Rohr wird mit einem Siedekolben, das ist ein Rundkolben von 1 l Inhalt, mit Steigrohr verbunden und das Ansatzrohr mit einem abfließenden Kühler, dessen Länge sich nach der Flüchtigkeit des Lösungsmittels richtet. Dient Wasser als Lösungsmittel, so ist ein Kühler nicht erforderlich¹⁾.

Die Anordnung des Gesamtapparates ist aus Abbildung 80 ersichtlich. Der Rundkolben wird mit 300—500 ccm der Siedeflüssigkeit beschickt, das innere Reagenzglas mit etwa 10 ccm derselben²⁾.

Wird die im Rundkolben befindliche Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, so bringen die durch das Knierohr entweichenden Dämpfe die Flüssigkeit im inneren Rohre ebenfalls zum Sieden; die Dämpfe ziehen dann weiter durch das Loch in

¹⁾ siehe S. 104.

²⁾ B. 31, 464 (1898) und B. 36, 1555 (1903).

das äußere Rohr hinein und bilden dort einen schützenden Dampfmantel. Es tritt teilweise Kondensation ein — die größere Menge geht jedoch in den Kühler, wo sie vollkommen kondensiert wird.

Das Thermometer erlaubt nun das Ablesen des Siedepunktes. Man klemmt eine Lupe vor das Thermometer und liest auf $\frac{1}{100}$ Grade alle 15 Sekunden ab ¹⁾. Stimmen zwei oder drei Ablesungen überein, so kann die betreffende Ablesung als Siedepunkt des Lösungsmittels angesehen werden. Dies tritt im allgemeinen nach etwa 3—4 Minuten ein. Man notiert auch die Temperatur des Wasserbades in den gleichen Zeiträumen.

Ein sehr geeignetes Lösungsmittel ist der Äther, und zwar möglichst reiner, wasserfreier.

Man gibt entweder einige Tonstückchen in den Siedekolben, um ein gleichmäßiges Sieden zu erzielen, oder auch gekörntes Chlorkalzium oder ein anderes wasserentziehendes Mittel ²⁾.

Sobald also nach dem Eintauchen des Kolbens in das Wasserbad der Äther im Reagenzglas zu sieden beginnt und das Thermometer nicht mehr sichtbar steigt, notiert man die Ablesungen etwa wie folgt:

Zeit in Minuten	Sdp. des Äthers	Temp. des Wassers
1	34,02	68°
1,15	34,03	67°
1,30	04	66°
1,45	05	66°
2	05	65°
usw.	usw.	usw.

bis in der zweiten Rubrik zwei oder drei Ablesungen übereinstimmen.

Dann wird sogleich aller Äther wieder im Siedekolben vereinigt, das Tonstückchen erneuert und der Siedepunkt unter genau den gleichen Bedingungen, wie Temperatur des Wasserbades usw. ein zweites Mal bestimmt.

Stimmen die erhaltenen konstanten Siedepunkte nicht genau überein, ist der Versuch noch ein drittes Mal zu wiederholen.

Ergibt sich auch hierbei wiederum eine Erhöhung des Siedepunktes um die gleiche Differenz wie zwischen dem ersten und zweiten Versuche, so kann diese Differenz bei dem vierten Versuche (mit Substanz) in Anrechnung gebracht werden.

Die Feststellung des Luftdruckes erübrigt sich, falls die Versuche zeitlich dicht hintereinander erfolgen; doch ist es nicht empfehlenswert, die Versuche bei veränderlichem Wetter auszuführen, da dann eine Konstanz des Siedepunktes selten erreicht wird. Eventuell tut man gut, vorher und nachher den Barometerstand abzulesen, um sich von der Konstanz desselben zu überzeugen.

Die Substanz wird in einem Wägeröhrchen abgewogen. Die Menge derselben richtet sich nach der Löslichkeit. Letztere ist daher vorher festzustellen und eine in etwa 10 g Lösungsmittel lösliche Menge abzuwägen (etwa 0,2—0,5 g). Die Menge darf nicht zu gering sein, da das Resultat sonst unzuverlässig wird. In diesem Falle ist ein geeigneteres Lösungsmittel zu suchen.

¹⁾ Die Differenz zwischen zwei Teilstrichen beträgt 0,05°. Dieses Intervall kann schätzungsweise bei Ablesung mittels der Lupe in fünf Teile geteilt werden, so daß jeder Teil dann den Wert von 0,01° hat.

²⁾ Bumcke und Wolffenstein, B. 32, 2506 (1899).

Die Substanz wird zum Äther im inneren Siederohr geschüttet und das Röhrchen samt anhaftenden Teilchen zurückgewogen. Bei der Bestimmung des Siedepunktes erhält man nunmehr einen höheren Wert.

Nach der Beendigung des letzten Versuchs wird der Apparat auseinander genommen und das innere Reagenzglas herausgezogen. Damit kein Äther entweichen kann, verschließt man das Loch sowohl wie das Ende des Knierohrs mit kleinen Korken und wägt das Rohr einschließlich Inhalt, Knierohr, Thermometer und den vier Korkstopfen — also den kompletten Siedeapparat ohne das äußere Reagenzglas — auf Zentigramm genau (analytische Wage).

Um den Apparat an den Wagebalken hängen zu können, bringt man am Siederohr einen Draht mit Öse an.

Der Inhalt wird dann ausgegossen ¹⁾, das innere Rohr gereinigt und das leere trockne Rohr gewogen.

Die Berechnung ist die gleiche, wie beim Beckmannschen Verfahren (s. S. 100).

Beispiel:

Wägegläschen + Subst.	5,210
„ leer	4,712
	<hr/> 0,498 g Subst. (Naphthalin).
Apparat + Lösungsmittel + Subst.	83,663 g
„ leer	69,773 „
Lösungsmittel + Subst.	13,890 g
Subst.	0,498 „
Lösungsmittel	13,392 g
Siedep. des Äthers + Subst.	34,65 °
„ „ „ ohne	34,02 °
Differenz	<hr/> 0,63 °

$$M = \frac{\text{Subst.} \cdot 100 \cdot \text{Const}}{\text{Lösungsm.} \cdot \text{Diff}} \text{ also } \frac{0,498 \cdot 100 \cdot 21,6}{13,392 \cdot 0,63} = 127. \text{ (Ber. f. C}_{10}\text{H}_8 \quad M = 128).$$

Erweist es sich als wünschenswert, Versuche bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen (s. S. 96) so tut man gut, anstatt weitere Substanzmengen in die ursprüngliche Menge Lösungsmittel zuzuführen (s. Beckmannsches Verfahren) den Versuch in der gewünschten erhöhten Konzentration unabhängig vom ersten auszuführen.

Soll Wasser als Lösungsmittel verwendet werden ²⁾, nimmt man an Stelle des Rundkolbens einen kupfernen Kessel von 3 l Inhalt. Der Kühler kann dann weggelassen werden ³⁾.

Die Methode von Landsberger versagt, wenn die Substanz mit den Dämpfen des Lösungsmittels flüchtig ist. Dies ist im allgemeinen ausgeschlossen, wenn der gelöste Stoff mindestens 150° höher siedet als das Lösungsmittel.

Neuerdings hat Rupp ein Verfahren zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung veröffentlicht, welches das Beckmannsche und Landsbergersche Verfahren vereinigt ⁴⁾.

¹⁾ Die Substanz kann durch Verdunsten des Lösungsmittels wiedergewonnen werden.

²⁾ Vgl. hierzu S. 96.

³⁾ Abbildung s. B. 31, 462 (1898).

⁴⁾ Ph. Ch. 53, 693 (1905) C. (1906) I 726.

Von weiteren Modifikationen der Methode von Landsberger seien noch diejenigen von Riiber sowie Erdmann und von Unruh beschrieben.

c) Verfahren von Riiber.

Riiber¹⁾ hat die Unannehmlichkeit des Landsbergerschen Verfahrens, sehr viel Lösungsmittel zu erfordern, dadurch beseitigt, daß er die kondensierten Dämpfe des Lösungsmittels immer wieder in den Kolben zurückfließen läßt.

Durch den in dieser Weise bewirkten stetigen Kreislauf wird erzielt, daß man nicht nur weit weniger Lösungsmittel braucht, sondern daß auch eine Verunreinigung desselben nur einen sehr geringen Einfluß ausübt, weil die in dem Siedekölbchen befindliche Flüssigkeit immer dieselbe Zusammensetzung zeigt. Daher besitzen auch die von ihr entwickelten Dämpfe immer dieselbe Zusammensetzung und Temperatur. Auch fällt bei dieser Anordnung das Zurückgießen der kondensierten Flüssigkeit in den Siedekolben und das dadurch bewirkte Unterbrechen des Siedens fort.

Die nebenstehende Abbildung 81 zeigt des näheren, wie der ganz aus Glas gefertigte Apparat eingerichtet ist. Unten befindet sich ein Siedekölbchen aus Jenaer Glas von 200 ccm Inhalt, in welchem die Dämpfe des Lösungsmittels durch direktes Erhitzen mit einem Bunsenbrenner entwickelt werden; sie dringen durch das vertikale seitlich angebrachte Dampfrohr in das obere Siedegefäß hinein, in welchem sie die Lösung durchströmen, deren Siedetemperatur man bestimmen will, und gehen von diesem in den äußeren Mantel hinaus und weiter in den Kugelkühler, von welchem das verdichtete Lösungsmittel durch ein Rohr in das Siedekölbchen zurückkehrt. Durch ein seitliches Abflußrohr kommuniziert das Innere des Apparates mit der Atmosphäre; es wird zweckmäßig mit einem Schlauch verbunden, dessen anderes Ende weit von der Flamme entfernt ist. Das Siedegefäß kann mittels eines Schlifffes nach Belieben in den Mantel eingesetzt oder herausgenommen werden und besteht aus zwei konzentrisch ineinander angebrachten weiten Röhren; das äußere Rohr ist oberhalb der Schlifffstelle dem inneren angeschmolzen und endet unten in einem runden Boden; das innere Rohr ist oben und unten offen. In der Schlifffstelle des äußeren Rohres ist ein Loch so angebracht, das es beim Einsetzen des Gefäßes in den Mantel in Verbindung



Abbildung 81. Apparat von Riiber zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung.

¹⁾ B. 34, 1060 (1901).

mit dem Dampfrohre kommt, wodurch die Dämpfe in den Zwischenraum der beiden Röhren dringen und unten durch die eingefüllte Lösung in das innere Rohr strömen, aus dem sie durch das Loch in den Mantel entweichen.

In das Siedekölbchen werden etwa 70 ccm Lösungsmittel eingefüllt (im Notfalle kann man mit etwa 30 ccm auskommen); das Siedegefäß wird aus dem Mantel genommen und durch einen Korkstopfen ersetzt und nun das Lösungsmittel in mäßiges Sieden gebracht, so daß die Dämpfe den Mantel füllen. In dieser Weise bleibt das Lösungsmittel während der ganzen Untersuchung ohne Unterbrechung im Sieden bei unveränderter Flamme. Die Bestimmung des Siedepunktes des reinen Lösungsmittels oder der Lösung wird nun in der Weise ausgeführt, daß man eine bestimmte Menge Lösungsmittel, respektive Substanz und Lösungsmittel in das Gefäß bringt, das Thermometer nebst Korkstopfen einsetzt und es in den Dampfmantel bringt, ohne es zu fest an den Schliß zu drücken. Bezüglich der Menge des eingefüllten Lösungsmittels, der Beobachtung der Temperatur usw. gilt das gleiche, wie bei dem Landsbergerschen Verfahren (S. 103) angegeben wurde. Bei solchen Flüssigkeiten jedoch, bei denen eine starke Kondensation auftritt (z. B. Benzol oder Chloroform), ist es zweckmäßig, die Flüssigkeit im Gefäß bis zum Sieden zu erhitzen, bevor dieses in den Mantel eingesetzt wird. Die Siedetemperatur der Lösung wird nach der Zeit abgelesen, welche gemäß dem Versuche mit dem reinen Lösungsmittel für das Durchwärmen des Thermometers als erforderlich gefunden war. Ist also z. B. bei Benzol fünf Minuten für die konstante Einstellung des Thermometers nötig, so ist auch bei dem Versuche mit der gelösten Substanz die Temperatur nach fünf Minuten abzulesen und das Gefäß herauszunehmen.

Die Bestimmung einer Siedepunktserhöhung, bei welcher drei einzelne Versuche ausgeführt werden, nämlich erst ein Versuch mit dem reinen Lösungsmittel, dann mit der Lösung und wieder mit dem Lösungsmittel, dauert dreiviertel Stunde; bei Versuchsreihen, bei denen man abwechselnd Lösungsmittel und Lösungen untersucht, erfordert jede Bestimmung eine halbe Stunde.

Beispiel:

Bestimmung des Mol.-Gew. von Anthracen.

Lösungsmittel: Benzol (Constance 26.7).

0.2895 g Subst. gaben in

8.285 g Benzol gelöst eine Siedepunktserhöhung von
0.515°

Daraus berechnet sich (S. 100)

$$M = \frac{100 \cdot 26,7 \cdot 0,2895}{0,515 \cdot 8,285} = 181$$

Gef. Mol.-Gew. 181 Ber. f. $C_{14}H_{10}$ 178.

Der Apparat von Riiber ist von Ludlam und Young¹⁾ und von Lehner²⁾ wiederum modifiziert worden.

d) Verfahren von Erdmann und v. Unruh.

Erdmann und v. Unruh³⁾ benutzen als Siedegefäß ein mehrwandiges graduiertes Weinhold- (Dewar) sches Gefäß, wie es zum Arbeiten mit flüssiger Luft benutzt wird. Dieses ist zwecks Durchsichtigkeit nicht ver-

¹⁾ Soc. 81, 1193 (1902). C. (1902). II. 722.

²⁾ B. 36, 1105 (1903).

³⁾ Z. a. Ch. 32, 413 (1902).

spiegelt, aber durch drei oder vier evakuierte Zwischenräume vollkommen nach außen isoliert. Diese Modifikation vermeidet dann den prinzipiellen Fehler der Methoden von Sakurai und Landsberger, daß nämlich das Siedegefäß, in welchem wechselnde Temperaturen beobachtet werden sollen, mit einem Heizmantel von konstanter Temperatur umgeben wird. Das Vakuumgefäß bietet eine vortreffliche, für Wärme jedes beliebigen Temperaturgrades undurchlässige Schutzschicht dar (Abb. 82).

Die Isolierung ist eine so vollkommene, daß der Siedepunkt auch nach Abstellen des Dampfes mehrere Sekunden auf $\frac{1}{100}$ Grad konstant bleibt.

Weitere Modifikationen des Landsbergerschen Verfahrens, bzw. Apparates sind angegeben von Mc Coy ¹⁾, Smits ²⁾, R. Meyer und Jäger ³⁾ (speziell für Eisessig als Lösungsmittel).

Beckmann ⁴⁾ hat ebenfalls seinen auf S. 97 beschriebenen Apparat derart umgeändert, daß er eine Heizung mit strömendem Dampf ermöglicht. Das Siederohr ist entsprechend geändert und besitzt Teilstriche zum Ablesen der Menge

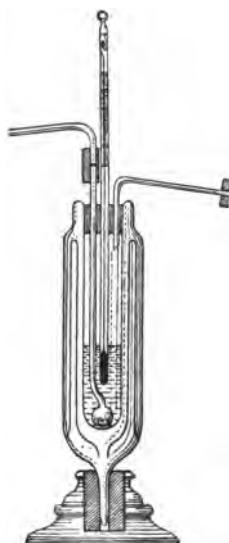


Abbildung 82. Apparat mit Vakuummantel zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung.



Abbildung 83. Apparat von Beckmann zur Siedepunktbestimmung in strömendem Dampf.

des Lösungsmittels. Er kann ebenfalls mit oder ohne Siedemantel benutzt werden. Dieser Apparat hat den Vorteil, daß er unter nur einmaliger Abwägung von Substanz Serienbestimmungen bei allmählich abnehmender Konzentration zuläßt (Abb. 83).

Vorschriften zur Reinigung und zum Aufbewahren der Lösungsmittel gaben Beckmann, Fuchs und Gernhardt (Ph. Ch. 18. 496 [1895]). Über die Siedepunktbestimmung wäßriger Lösungen im Beckmannschen Apparat s. Markwald, Chwolles B. 31. 791 (1898). Über den Einfluß der Barometerschwankungen auf die Resultate der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen vgl. Baroni, G. 23. I 263. II. 249 (1893)⁵⁾.

¹⁾ Am. 23, 353 (1900).

²⁾ Ph. Ch. 39, 415 (1902).

³⁾ B. 36, 1555 (1903).

⁴⁾ Ph. Ch. 40, 144 (1902); 44, 164 (1903).

⁵⁾ Aus Meyer-Jacobson I 1, S. 58.

2. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

(Kryoskopische Methoden.)

Da nach dem Satz von Raoult aequimolekulare Lösungen desselben Lösungsmittels gleiche Gefrierpunktserniedrigung zeigen, und dieser Wert mittels Substanzen bekannter Molekulargröße leicht zu ermitteln ist, kann aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts einer Flüssigkeit, nach Aufnahme einer zu untersuchenden Substanz, das Molekulargewicht der letzteren berechnet werden.

Voraussetzung ist hierbei, daß sich beim Gefrieren nur das reine Lösungsmittel abscheidet und nicht zugleich gelöste Substanz. Letzteres ist der Fall bei isomorphen Verbindungen und anderen, die mit dem erstarrten Lösungsmittel „feste Lösungen“ einzugehen vermögen. Im übrigen gilt bezüglich der Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz das gleiche, wie bei der ebullioskopischen Methode S. 96 angegeben wurde.

Zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ist eine Anzahl von Apparaten konstruiert worden, von denen hier zwei der gebräuchlichsten, der von Beckmann und der Depressimeter von Eymann, genauer beschrieben werden sollen.

a) Verfahren von Beckmann¹⁾.

Man bedarf hierzu eines — komplett käuflichen — Apparates, z. B. von nebenstehender Form (Abb. 84), der im wesentlichen aus zwei ineinandergesteckten größeren Reagenzgläsern besteht, von denen das innere ein seitliches Ansatzrohr besitzt und aus dem äußeren herausragt. Es ist durch einen Korken mit zweifacher Bohrung verschlossen.

In der einen Bohrung steckt ein Beckmannsches oder in 0,05 Grade eingeteiltes Thermometer und in der andern ein Glasröhrchen, das zur Führung eines dicken Platindrahtes von der Form eines Rührers dient. Das Ganze befindet sich in einem Standglase und ist am Deckel desselben befestigt. Auch in letzterem ist ein Rührer aus starkem Metalldraht. Der Deckel sitzt mittels Federn aus Metall am Glase fest. Dieser Stutzen dient zur Auf-



Abbildung 84. Apparat von Beckmann zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung.

nahme der Kühlmischung, deren Temperatur nur einige Grade unterhalb des Erstarrungspunktes der zu prüfenden Flüssigkeit betragen soll. Der Glaszylinder, in welchem der Gefrierapparat durch einen Korken befestigt ist, bleibt

¹⁾ Ph. Ch. 2, 638 (1888); 7, 323 (1891); 15, 656 (1894); 21, 239 (1896); 22, 617 (1897). Vgl. hierzu Biltz: Praxis d. Molekelgew.-Best. Berlin (1898); Fuchs, Anleitung zur Molekulargew.-Best. nach der Beckmanuschen Methode, Leipzig, Engelmann (1895).

leer und dient nur als Luftmantel, um eine direkte Berührung der Kühlmischung mit dem Gefriergefäß zu verhüten.

Bei wässerigen Lösungen benutzt man als Kältegemisch Eis und Salzwasser, beim Arbeiten mit Benzol Eis und Wassergemisch, bei Eisessig Wasser mit einigen Eisstückchen.

Die Lösungsmittel sind nur in reinstem Zustande zu verwenden.

Zur Ausführung des Versuches wägt man das innere Rohr auf Zentigramm ab, beschickt es mit etwa 15 g der Gefrierflüssigkeit, trocknet etwa am oberen Rande anhaftende Flüssigkeit mit Filtrierpapier ab und wägt wieder.

Die Differenz ist dann das Gewicht des Lösungsmittels (g). Als solche sind in besonderem Maße geeignet Eisessig und Benzol.

Man füllt nun in das Standgefäß Wasser und Eis ein, setzt den ganzen Apparat zusammen und wartet unter Betätigung beider Rührer, bis die Flüssigkeit im inneren Rohre zu erstarren beginnt. Die vorher stets gesunkene Temperatur steigt in diesem Moment wieder an bis zu einem Maximum, das mittels der Lupe auf $\frac{1}{100}$ Grad schätzungsweise abgelesen und notiert wird.

Diesen Versuch wiederholt man mehrere Male, bis man eine konstante Zahl erhalten hat. Man bringt jedesmal vorher durch Herausnahme des Rohres und Erwärmen die Flüssigkeit zum Schmelzen.

Die Unterkühlung vor Eintritt des Erstarrens soll nicht größer als $0,2^\circ$ sein. Zur leichteren Kristallisation ist es zweckmäßig, in das Gefriergefäß einige scharfkantige Platinschnitzel einzugeben. Zuweilen bewirkt man diese auch durch Impfen mit kleinen Partikelchen des gefrorenen Lösungsmittels. Jedenfalls ist das Resultat nur zuverlässig, wenn die Abscheidung von Kristallen allmählich im Innern der Flüssigkeit beobachtet wurde.

Nun gibt man die in einem Substanzröhrchen abgewogene Substanz durch das seitliche Ansatzrohr hinzu und wiederholt den Versuch unter gleichen Bedingungen wie vorher ohne Substanz. Röhrchen plus anhaftenden Substanzteilchen werden zurückgewogen. Pulverisierte Substanz haftet leicht beim Einfüllen am Thermometer an. In diesem Falle zieht man vor, die Substanz zu einer Pastille zu pressen (s. S. 98).

Flüssigkeiten werden durch die zugehörige Pipette (s. Abb. 78 und 84) eingefüllt.

Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die eingeführte Menge Substanz p und die Differenz der abgelesenen Temperaturen die Gefrierpunktsdepression d .

Das Molekulargewicht M berechnet sich dann nach der Formel

$$M = \frac{100 \cdot p}{d \cdot g} \cdot C,$$

wobei C eine Konstante des angewandten Lösungsmittels ist, nämlich die Erniedrigung, die ein Molekül einer Substanz in 100 g eines Lösungsmittels verursacht (Molekulardepression) und folgende Werte hat:

Lösungsmittel	Wert für C	Smp.
Anilin . . .	58,7	6°
Benzol . . .	50,0	5,4°
Eisessig . . .	39,0	17°
Naphthalin . .	69,0	80°
Nitrobenzol .	70,0	5,3°
Phenol . . .	72	40°
p-Toluidin . .	51,0	42,5°
Wasser . . .	18,5	0°

Beispiel:

Naphthalin in Benzollösung:

0,5507 g Naphthalin in 18,65 g Benzol gaben eine Gefrierpunktsdifferenz 1,170°.

$$M = \frac{100 \times 0,5507 \times 50,0}{1,170 \times 18,65} = 129. \text{ Ber. f. } C_{10}H_8 \text{ 128.}$$

Fehlergrenzen der Methode $\pm 5\%$.

Bei manchen Lösungsmitteln tritt bei größeren Konzentrationen Assoziation der Substanz ein, so daß (bei konzentrierten Lösungen) oft der doppelte Wert gefunden wird¹⁾. Deshalb gilt auch hier das auf S. 96 Gesagte, daß man nämlich zweckmäßig die Werte für verschiedene Konzentrationen ermittelt, und zwar dadurch, daß man nach vollendetem Versuch eine weitere Menge abgewogener Substanz zuführt und nochmals den Gefrierpunkt bestimmt, eventuell noch ein drittes oder viertes Mal, so daß man möglicherweise eine Versuchsreihe mit Erniedrigungen von 0,2—2° erhält.

Zur Erzielung scharfer Resultate ist das Abhalten von Feuchtigkeit — besonders bei Anwendung hygroskopischer Lösungsmittel wie Eisessig und Phenol — unbedingt erforderlich. In solchen Fällen ist der auf S. 111 abgebildete Apparat von Auwers²⁾ empfehlenswert (Abb. 85). Der Rührer wird durch einen Kautschukball gegen den Stopfen abgedichtet. Die Luftzirkulation wird durch ein Chlorkalziumrohr ermöglicht. Statt dessen kann der Rührer auch durch gewisse andere Vorrichtungen luftdicht in den Korken eingesetzt werden³⁾.

Ist das Lösungsmittel gegen Luft empfindlich, so verdrängt man diese durch ein indifferentes Gas, wie Kohlendioxyd oder Stickstoff.

Über ein elektromagnetisches Rührwerk, von Beckmann, das ebenfalls die Luftfeuchtigkeit abhält, siehe Ph. Ch. 21, 240 (1896); 44, 169 (1903).

Eine weitere Modifikation des Beckmannschen Apparates ist von McConnell Sanders neuerdings beschrieben worden⁴⁾.

Für Lösungsmittel, die zum Erstarren einer sehr großen Abkühlung bedürfen, hat Beckmann⁵⁾ einen Apparat konstruiert, welcher flüssige Luft als Kühlmittel benutzt. Er besteht aus einem Dewarschen Gefäß mit Holzfuß, einem Hohlmantel mit Glashahn und dem Gefrierrohr. Der Rührer besteht aus einem Glasstab mit angeschmolzenem Platindrahring (Abb. 86).

¹⁾ Auwers, Ph. Ch. 18, 595 (1895) 32, 39 (1900).

²⁾ B. 21, 536 (1888).

³⁾ Ph. Ch. 22, 617 u. 618 (1897).

⁴⁾ C. (1906), II, 391.

⁵⁾ Ph. Ch. 44, 185 (1903).

b) Depressimeter von Eykman¹⁾.

Der Apparat (Abb. 87) ist speziell für Phenol als Lösungsmittel konstruiert und besteht aus einem Kölbchen von etwa 10 ccm Inhalt, in welchem ein kleines Thermometer mit $\frac{1}{20}$ Gradeinteilung eingeschliffen ist. Er befindet sich in einem Standzylinder, und zwar ist er unten durch eine Metallspirale und oben im Korken befestigt.

Das Phenol besitzt eine große Lösungsfähigkeit und eignet sich auch insofern zur kryoskopischen Methode, als sein Schmelzpunkt wenig über Zimmertemperatur liegt. Auch begünstigt die hohe Molekulardepression $C = 72$ die Schärfe des Resultates.

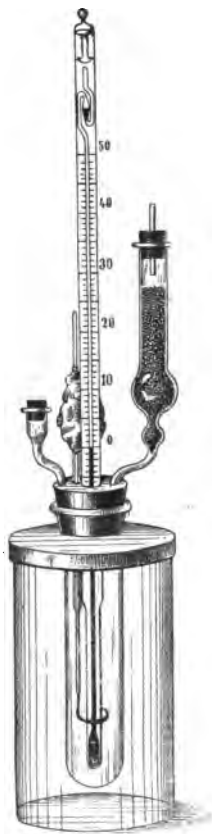


Abbildung 85. Apparat von Auwers zur Gefrierpunktsbestimmung für hygroskopische Lösungsmittel.

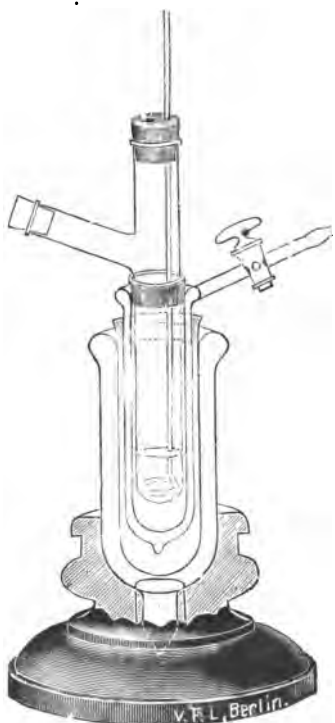


Abbildung 86. Gefrierapparat zur Kühlung mit flüssiger Luft.

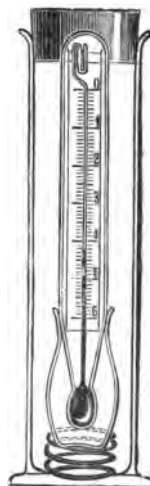


Abbildung 87. Depressimeter von Eykman.

Man wägt zunächst das leere Kölbchen und bringt etwa 6 g Phenol in dasselbe, wägt wieder und erwärmt das Phenol bis zum Schmelzen. Dann setzt man den Apparat zusammen und schüttelt sanft bis zum Erstarren des Phenols. Man liest die entsprechende Temperatur ab und wiederholt den Versuch mehrmals. Dann setzt man die in einem Röhrchen abgewogene Substanz hinzu (ca. 0,02 Mol.), löst die letztere durch ganz schwaches Erwärmen und Schütteln.

Man bringt nunmehr die Substanz teilweise zur Kristallisation und erwärmt, bis nur noch wenige Nadeln ungeschmolzen sind, setzt den Apparat wieder zusammen und liest das Thermometer ab. Die $\frac{1}{100}$ Grade werden mittels der Lupe geschätzt. Die definitive Zahl muß einige Zeit konstant sein.

Man zieht aus mehreren solcher Bestimmungen den Mittelwert.

¹⁾ Ph. Ch. 2, 964 (1888); 3, 113 u. 205 (1889); 4, 497 (1889).

Weitere Methoden zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung siehe Baumann und Fromm¹⁾, Richards²⁾, Young und Sloan³⁾, Raoult⁴⁾. Livingston, Morgan und Owen benutzen geschmolzene kristallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die kryoskopische Methode⁵⁾.

¹⁾ B. 24, 1432 (1891).

²⁾ Am. Soc. 25, 291 (1903).

³⁾ Am. Soc. 26, 913 (1904).

⁴⁾ Beschreibung siehe Traube, Phys.-chem. Methoden (1893).

⁵⁾ Z. a. Ch. 56, 168 (1907).

Nachweis der Abbildungen und der Bezugsquellen.

Von den im vorliegenden Werke enthaltenen Abbildungen sind Originalaufnahmen:

Abb. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 24, 26, 28, 29, 30, 32, 34, 35, 38, 42, 43, 44, 45, 46, 49, 50, 51, 61, 63, 64, 65, 67, 68, 69, 75, 78, 79, 80, 81, 82, 84.

Aus Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, sind entnommen:

Abb. 27, 33, 47, 48.

Von folgenden Firmen wurden Klischees geliefert und sind die betr. Apparate erhältlich:

Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., Scharnhorststraße 22:

Abb. 10, 13, 14, 15, 16, 19, 25, 36, 37, 40, 41, 66, 70, 71, 72, 73, 74, 77, 83, 85, 86.

Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin N., Heidestr. 55: Abb. 11, 21, 60, 62, 76.

Robert Muencke, Berlin N., Luisenstr. 58: Abb. 18 u. 39.

Dittmar Vierth, Hamburg, Spaldingstr. 148: Abb. 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59.

Dr. Bender und Dr. Hobein, München: Abb. 20, 31, 87.

Sachregister.

A.

Absorptionsapparate nach Dennstedt 73.
Aggregatzustände 10.
Aldehyde, Isolierung 14.
Alkalische Erdmetalle, Best. als Sulfate 60.
Alkalimetalle, Bestimmung als Sulfate 61.
Ammoniumsalze, Bestimmung 61.
Anorganische Bestandteile, Nachweis 5, 8.
— Verbindungen, Isolierung 13.
Arsen, Bestimmung nach Carius 58.
— Nachweis 8.
Asche, Bestimmung 64.
— Nachweis 5.
Atomgruppen, Reaktionen charakterist. 12.
Azotometer 36.

B.

Basen, Isolierung 14.
— Mol.-Gew.-Best. auf chemischem Wege 83.
— Reagens auf 11.
Berechnung der Arsenbest. 59.
— der Halogenbestimmung 49.
— " Phosphorbestimmung 59.
— " Schwefelbestimmung 55.
— " Stickstoffbestimmung nach Dumas 37.
— " " nach Kjeldahl 41.
Blei, Best. als Sulfat 60.
— u. Schwefel, gleichzeitige Bestimmung 61.
Brom, Bestimmung nach Dennstedt 80.

C.

Chemisch reiner Substanzen, Herstellung 16.
Chemischen Reinheit, Kriterien der 16.
Chlor, Bestimmung nach Dennstedt 80.
Chlorkalziumapparat zur Wasserbest. 19, 73.
Chlor, Brom und Jod, gleichzeit. Best. 54.
Chlorsilber, Löslichkeit in Wasser 54.
Chlor und Brom, gleichzeitige Best. 54.
— und Jod, gleichzeitige Best. 54.
— " Platin, gleichzeitige Bestimmung 52.

D.

Dampfdichte, Best. nach Bleier u. Kohn 95.
— Bestimmung nach Dumas 86.
— " " Hofmann 88.
— " " V. Meyer 92.

Simonis u. Dennstedt, Anleitung.

Destillation, fraktionierte 15.
— mit Wasserdampf 15.

E.

Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung 97.
Elektrischer Verbrennungssofen 22.
Empirischen Formel, Berechnung der 26, 66.

F.

Fluor, Bestimmung von 54.

G.

Gase, Mol.-Gew. 85.
— organische 13.
— Trennung von 15.
Gefrierpunktserniedrigung, Apparate zur Küh-
lung mit flüssiger Luft 111.
— App. f. hygroskopische Lösungsmittel 111.
— Bestimmung nach Beckmann 108.
— Depressimeter v. Eikman 111.
Gold, Bestimmung 63.

H.

Halogenbestimmung 45.
— in stickstoffhalt. Substanz, n. Dennstedt 80.
— nach Carius 45.
— " Dennstedt 80.
— " Liebig 50.
— " Pringsheim 52.
— " Volhard 51.
Halogenbestimmungsmethoden, verschied. 53.
Halogene, Nachweis 6 ff.
— Nachweis nach Beilstein 5.
Halogene u. Schwefel, gleichzeit. Best. von 56.
— — gleichz. Bestimmung n. Dennstedt 80.
Halogenverbindungen, Reaktionen von 12.
Hydrolyse (Verseifung) 11.

I.

Indifferente Stoffe, Mol.-Gew.-Bestimmung auf
chemischem Wege 84.
Isolierung anorganischer Verbindungen 13.
— organischer Verbindungen 14.

K.

Kaliapparate zur Kohlendioxydbestimmg. 20.
Kjeldahlapparate, zusammengestellte 42.

Kohlenstoff, Bestimmg. auf nassem Wege 33.
 — Nachweis 4.
 — Stickstoff, gleichzeitige Bestimmung 44.
 — Wasserstoff, Bestimmung n. Dennstedt 74.
 — — Bestimmung nach Liebig 17.
 — — Stickstoff, gleichzeit. Bestimmung 44.
 Kristallflüssigkeiten, Bestimmung 65.
 Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung 108.
 Kupfer, Bestimmung 63.

L.

Löslichkeit 10.
 Lösungsmittel, chemische 11.
 — indifferente 10.
 Luft u. Sauerstoff, Reinigungsapparat für 23.

M.

Mechanische Trennung von Gemischen 15.
 Metalle, Bestimmung 59.
 — Nachweis 8.
 Metallverbindungen, organische 12.
 Mol.-Gew.-Bestimmung auf chem. Wege 82.
 — in Lösungen 96.

N.

Natronkalkrohr zur Kohlendioxydbest. 21, 73.

O.

Organische Verbindungen, Isolierung 14.

P.

Palladium, Bestimmung 63.
 Phenole, Isolierung von 14.
 — Reagens auf 11.
 Phosphor, Bestimmung nach Carius 58.
 — Nachweis 8.
 Platin, Bestimmung 63.
 — und Chlor, gleichzeitige Bestimmung 52.

Q.

Qualitative Proben auf organische Stoffe 9 ff.
 Quecksilber, Bestimmung 62.

S.

Salze, Löslichkeit 11.
 Sauerstoff, Bestimmung 64.
 Sauerstoff u. Luft, Reinigungsapparat für 23.
 Säuren, Isolierung 14.
 — Mol.-Gew.-Best. durch Analyse von Silbersalzen 82.
 — Reagens auf 11.
 Scheidung v. nicht mischbaren Flüssigkeit. 15.
 Schmelzpunkt 10.
 Schwefel, Bestimmung durch Erhitzen mit Kalk im Sauerstoffstrom 57.
 — Bestimmung nach Carius 54.
 — " " Dennstedt 79.
 — " " Liebig 56.

Schwefel, Bestimmung durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd 57.

— Bestimmung, technische 58.
 — " verschiedene 56.
 — Nachweis 6 ff.
 — und Blei, gleichzeitige Bestimmung 61.
 — Blei, Halogen, gleichzeit. Bestimmung 61.
 Siedepunkt 10.
 Siedepunkterhöhung, Best. n. Beckmann 97.
 — Best. n. Beckmann (Heizg. m. Dampf) 107.
 — " " Erdmann und v. Unruh 106.
 — " " Landsberger 101.
 — " " Riiber 105.
 — " " Rupp 104.

Silber, Bestimmung 61.

Spezifisches Gewicht 10.

Stickstoff, Bestimmung nach Dennstedt 80.
 — Bestimmung nach Dumas 34.
 — " " Kjeldahl 40.
 — " " Will-Varrentrapp 43.
 — Kohlenstoff, gleichzeitige Bestimmung 44.
 — — Wasserstoff, " " 44.
 — Nachweis 6.
 — Umrechnungstab. für gasometrisch best. 38.
 — Wasserstoff, gleichzeitige Bestimmung 44.
 Sublimieren 15.

T.

Thermometer nach Beckmann 98.
 Trennung organischer Verbindungen 14.
 Trocknen fester Körper 16.

U.

Umkristallisieren 15, 16.
 Umrechnungstabelle für gasometrisch best. Stickstoff 38.

V.

Vakuumtrockenapparat 66.
 Verbrennung alkalihaltiger Stoffe 28.
 — halogenhaltiger Stoffe 27.
 — im Bajonettrohr 25.
 — im offenen Rohr 31.
 — mit Bleichromat 28.
 — " " und Kaliumbichromat 29.
 — N-haltiger Stoffe 27.
 Verbrennungsapparat nach Dennstedt 71.
 Verbrennung schwefelhaltiger Stoffe 28.
 Verbrennungsöfen 22.
 — elektrischer 22.
 Verbrennung v. C-, H-, O-haltigen Stoffen 25.
 — von Flüssigkeiten 30.
 Verseifung 11.

W.

Wasserstoff, Kohlenstoff, Best. n. Liebig 17.
 — Nachweis 4.
 — Stickstoff, gleichzeitige Bestimmung 44.

Verlag von Georg Thieme in Leipzig.

Physikalische Chemie und Medizin.

Ein Handbuch.

Herausgegeben von

Prof. Dr. A. v. Korányi, Budapest, und Prof. Dr. P. F. Richter, Berlin.

Erster Band.

Mit 27 Abbildungen. — M. 16.—, in Halbfr. geb. M. 19.—.

- I. Physikalisch-chemische Einleitung und Methodik.** Priv.-Doz. Dr. M. Roloff, Halle a. S.
- II. Physikalische Chemie und Physiologie.** 1. Respiration. Prof. Dr. A. Loewy, Berlin. — 2. Das Blut in physikalisch-chemischer Beziehung. Priv.-Doz. Dr. M. Oker-Blom, Helsingfors. — 3. Die physikalische Chemie in der Physiologie der Resorption, der Lymphbildung und der Sekretion. Priv.-Doz. Dr. R. Höber, Zürich. — 4. Muskel- und Nervenphysiologie. Prof. Dr. Boruttau, Berlin. — 5. Die Regulation des osmotischen Druckes im tierischen Organismus. Prof. Dr. F. Bottazzi, Neapel.

Zweiter Band.

Mit Abbildungen. — M. 10.—, in Halbfr. geb. M. 13.—.

- III. Physikalische Chemie und Pathologie.** 1. Technische Einleitung. Dr. Jul. Bence, Budapest. — 2. Pathologie der Respiration. Prof. Dr. A. Loewy, Berlin. — 3. Physikalisch-chemische Methoden und Gesichtspunkte in ihrer Anwendung auf die pathologische Physiologie des Kreislaufs. Prof. Dr. Alex. v. Korányi, Budapest. — 4. Magen-Darmerkrankungen. Prof. Dr. H. Strauss, Berlin. — 5. Physikalisch-chemische Methoden und Gesichtspunkte in ihrer Anwendung auf die pathologische Physiologie der Nieren. Prof. Dr. Alex. v. Korányi, Budapest. — 6. Nierenchirurgie und physikalische Chemie. Prof. Dr. P. F. Richter, Berlin.
- IV. Physikalische Chemie und Pharmakologie.** Einige Beziehungen der physikalischen Chemie zur Pharmakologie und Toxikologie. Prof. Dr. K. Spiro, Straßburg i. E.
- V. Physikalische Chemie und Balneologie.** 1. Die Eigenschaften der Mineralwässer nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten. Privat-Dozent Dr. M. Roloff, Halle a. S. — 2. Physikalische Chemie und Balneotherapie. Priv.-Doz. Dr. Fritz Frankenhäuser, Berlin.
- VI. Physikalische Chemie der Kolloide.** Prof. Dr. L. Michaelis, Berlin.

Grundriß der physikalischen Chemie

von

Dr. Max Roloff,

Privatdozent an der Universität in Halle.

Mit 13 Abbildungen. — M. 5.—, geb. M. 6.—.

Grundriss der Chemie

von

Dr. phil. et med. Carl Oppenheimer, Berlin.

Anorganische Chemie.

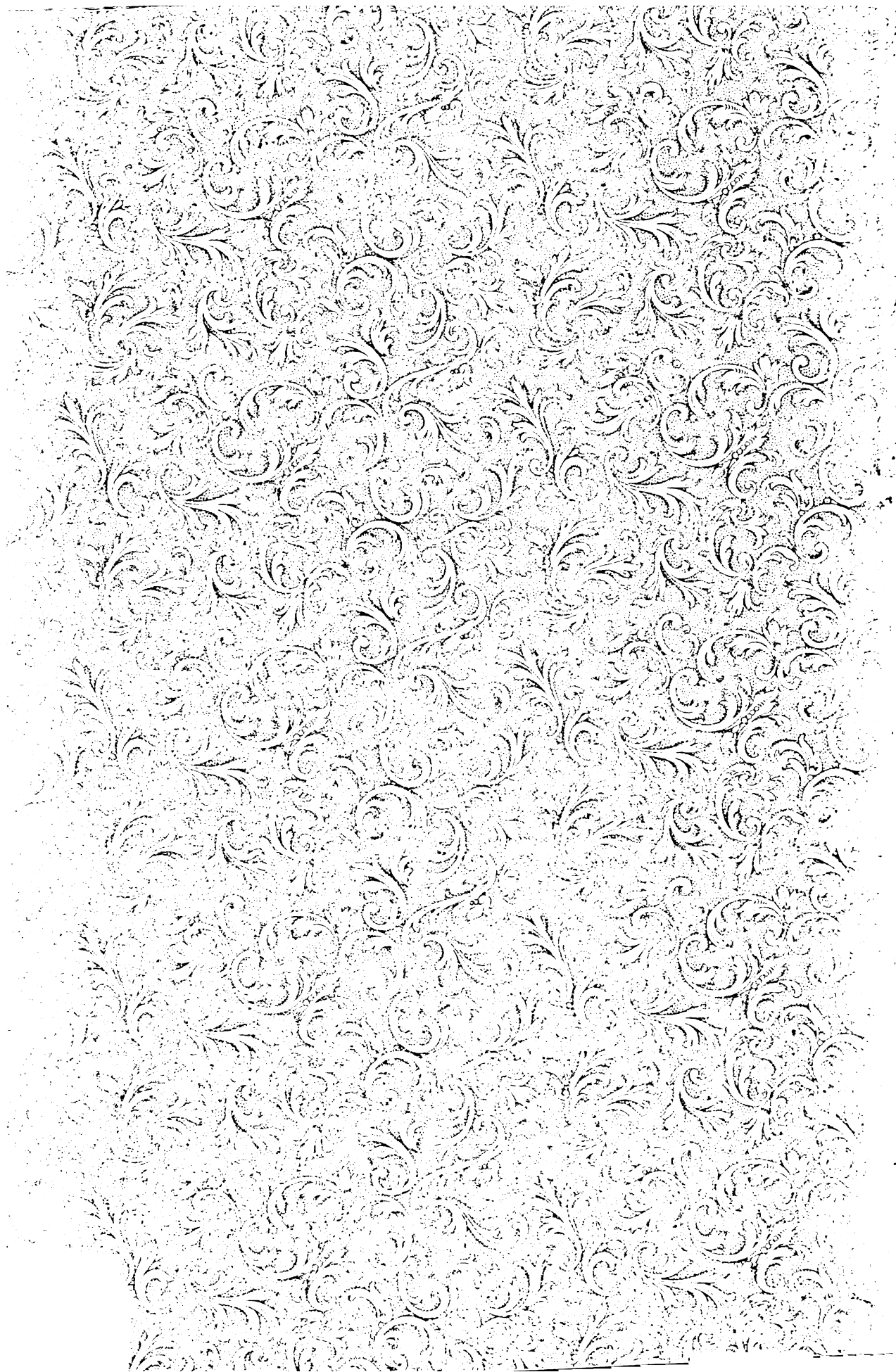
Organische Chemie.

Fünfte Auflage.

Gebunden M. 3.50.

Fünfte Auflage.

Gebunden M. 2.40.





3 2044 020 163 432

This book should be returned to
the Library on or before the last date
stamped below.

A fine of five cents a day is incurred
by retaining it beyond the specified
time.

Please return promptly.

~~APR 1950~~ - 7-50

